

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Gisèle WICKER

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licenciée ès-Sciences

Attachée de Recherches au C.N.R.S.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS SUPERFICIELLES
DES ALUMINES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 24 Juin 1966 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

S. TEICHNER

M. MAGAT

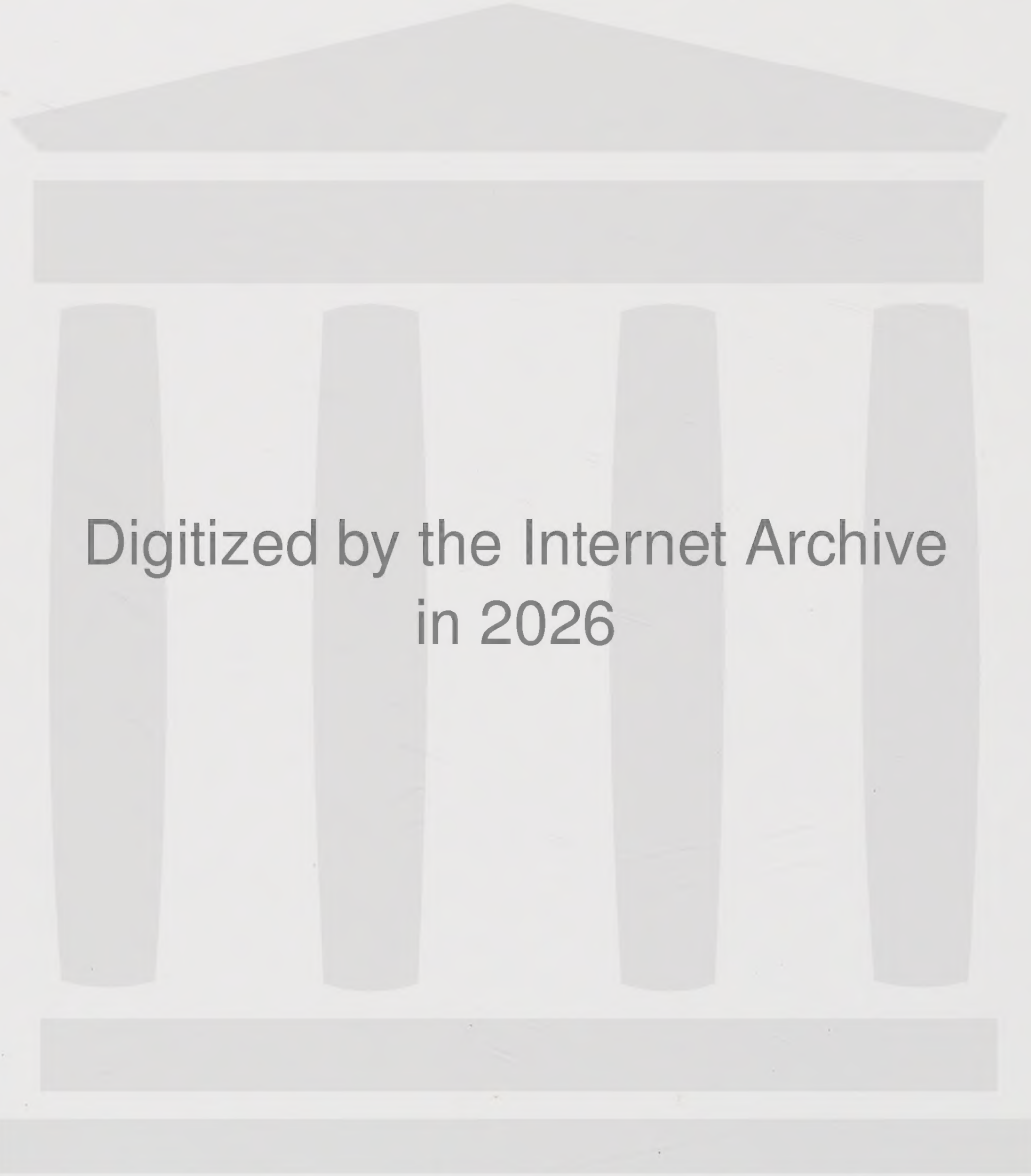
B. IMELIK

} Examineurs

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, Rue François-Garcin — LYON (3^e)

1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552626_0031

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Gisèle WICKER

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licenciée ès-Sciences

Attachée de Recherches au C.N.R.S.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS SUPERFICIELLES
DES ALUMINES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 24 Juin 1966 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE	Président
S. TEICHNER	} Examineurs
M. MAGAT	
B. IMELIK	

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, Rue François-Garcin — LYON (3^e)

1966

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour l'obtention

du grade de DOCTEUR EN SCIENCES

par

GAÛL WICKER

né le 15/05/1925 à

St-Etienne (Loire)

Présentée et soutenue le 15/05/51

Président du Jury

COMMISSION A L'ÉLÈVE DES PROPRIÉTÉS SUPERIEURES

DES SCIENCES



Président du Jury

PROPOSÉES COMPOSÉES PAR LA FACULTÉ

Le 15/05/51

Président

Président

M. J. J. J.

M. J. J. J.

M. J. J. J.

Le 15/05/51

Le 15/05/51

Le 15/05/51

A Monsieur le Professeur PRETTRE
Correspondant de l'Institut
Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon respect
et de ma profonde gratitude

A Monsieur B. IMELIK
Directeur de Recherches
au Centre National de la Recherche Scientifique

En témoignage de mon respect et de ma reconnaissance

A Monsieur C. NACCACHE
Maître de Recherches
au Centre National de la Recherche Scientifique

En témoignage de ma sincère gratitude

A mes parents .

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1962 à 1966 dans les laboratoires de l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE, notre profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de nos travaux.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur IMELIK, Directeur de Recherches au CNRS. Il a judicieusement orienté le cours de nos recherches et ses conseils nous ont été précieux.

Que Monsieur NACCACHE, chargé de Recherches au CNRS, trouve ici l'expression de notre gratitude pour la clairvoyance avec laquelle il nous a dirigée et pour l'aide qu'il nous a apportée.

Nous tenons également à remercier Monsieur MATHIEU, Maître de Recherches au CNRS, qui nous a fait profiter de toute son expérience dans le domaine de la spectrométrie infrarouge.

Nous prions Monsieur MAGAT, Directeur de Recherches au CNRS d'agréer l'expression de notre sincère reconnaissance pour nous avoir parrainée auprès du CNRS. Nous sommes très honorée de sa présence dans notre Jury de Thèse.

Messieurs DUFAUX et MAROTEL, collaborateurs techniques de Monsieur NACCACHE, nous ont souvent été d'une aide efficace. Nous les en remercions vivement.

Enfin, il nous est agréable de souligner le climat empreint de sympathie qu'ont su créer nos camarades de l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

SOMMAIRE.

INTRODUCTION.

CHAPITRE I. - STRUCTURE ET TEXTURE DES ALUMINES.

- I. - Préparations.
- II. - Structure et stabilité thermique.
- III. - Surfaces spécifiques et distribution des rayons des pores.

CHAPITRE II. - EAU DE CONSTITUTION.

- I. - Etudes gravimétriques.
 - II. - Etudes par spectrométrie infrarouge.
 - III. - Dosages des hydroxyles et de l'eau moléculaire.
- A. Réaction d'hydrolyse du diborane.
 - B. Réaction de méthylation par le diazométhane.

CHAPITRE III. - ACIDITE DES ALUMINES.

- I. - Conditions expérimentales.
- II. - Résultats.
- III. - Discussions des résultats.

CHAPITRE IV. POLYMERISATION DE L'OXYDE D'ETHYLENE.

- I. - Introduction.
- II. - Etude par spectrométrie infrarouge.
- A. - Techniques expérimentales.
- B. - Résultats.
- C. - Conclusions.
- III. - Etude cinétique.
- A. - Principe
- B. - Techniques expérimentales.
- C. - Résultats.
- D. - Conclusions.

CONCLUSIONS GENERALES.

INTRODUCTION

Les oxydes d'aluminium sont employés dans de nombreux processus catalytiques d'importance industrielle tels qu'isomérisation et alcoylation des hydrocarbures, réactions de déshydratation etc...

Le plus souvent, ils entrent dans la composition de masses de contact (catalyseurs bifonctionnels, par exemple) ou bien sont utilisés comme supports. Cependant, même en tant que supports, ils interviennent, non seulement en augmentant l'état de division du catalyseur supporté, mais aussi par leur action catalytique propre. En effet, les aluminés sont capables d'influencer, à température élevée, tout un ensemble de réactions relevant de la catalyse acido-basique.

Selon leur mode de préparation, les aluminés se présentent sous de nombreuses formes allant de l'alumine complètement amorphe à l'alumine bien cristallisée. Les aluminés ρ , x , η , γ sont des aluminés " basse température " à teneurs relativement importantes en eau, obtenues par déshydratation des trihydrates ou des monohydrates d'alumine à des températures inférieures à 600°C. Les aluminés δ , ϵ sont des aluminés " haute température ", à faibles teneurs en eau, obtenues par chauffage des mêmes hydrates entre 900 et 1000°C. Enfin l'alumine α ou corindon, forme stable, est obtenue par chauffage des aluminés de transition à 1100 °C.

Les séquences de transition des hydrates d'aluminés au cours de leur déshydratation ainsi que les propriétés des différentes formes structurales ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années (1 à 23).

Il a été montré que les propriétés superficielles sont liées aux champs de force des atomes superficiels et sous-jacent du solide et aux défauts de son réseau cristallin; il semble donc que des facteurs cristallographiques soient des paramètres importants de l'activité catalytique de l'alumine (16).

Nous nous sommes proposés d'étudier l'évolution au cours de traitements thermiques, de la structure, de la texture, de la nature chimique superficielle et de l'activité catalytique d'une alumine " haute-température " de structure δ , de deux aluminés " basse température " de structure γ et η et, à titre de comparaison d'une silice-alumine et d'une silice.

Les structures ont été étudiées par diffraction des rayons X (méthode Debye et Scherrer) les surfaces spécifiques, dé-

terminées par adsorption d'azote à -196°C , selon la méthode B. E. T. et les distributions des rayons de pores, calculées à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote.

L'état de l'eau superficielle a été caractérisée par spectroscopie infrarouge. Les teneurs en eau ont été déterminées gravimétriquement, de même que les quantités d'ammoniac chimisorbé.

Enfin, la réaction de polymérisation de l'oxyde d'éthylène a été utilisée comme test catalytique.

CHAPITRE I.

STRUCTURE ET TEXTURE DES ALUMINES

I. - PREPARATIONS.

1°) Alumines " basse température ".

L'addition d'une solution d'ammoniaque à une solution de nitrate d'aluminium précipite l'hydroxyde d'aluminium sous forme de boehmite ou de bayérite selon les conditions expérimentales.

La décomposition de la boehmite et de la bayérite à 500°C permet d'obtenir respectivement l'alumine γ et l'alumine η .

Les méthodes de préparation de ces deux alumines sont donc très semblables.

Alumine γ .

A température ambiante, la solution de nitrate d'aluminium est ajoutée lentement à une solution d'ammoniaque. Le précipité obtenu est lavé, filtré et séché à 120°C. La boehmite est caractérisée par son diagramme de diffraction X. L'alumine γ est obtenue par calcination de cette boehmite à 500°C pendant 24 heures (1-2).

Alumine η .

La solution de nitrate est ajoutée à la solution d'ammoniaque à PH constant 9. Le précipité est laissé en contact 12 heures avec les eaux-mères, filtré, lavé et séché à 120°C pendant 72 heures. Le diagramme de diffraction X montre qu'il s'agit de bayérite. La déshydratation de la bayérite en vue d'obtenir l'alumine η , se fait en deux étapes : à 250°C pendant 16 heures, puis à 500 °C pendant 24 heures(1).

2°) Alumines δ .

C'est "l'ALUMINIUMOXYD P" fabriqué par la firme DEGUSSA (3), par hydrolyse du chlorure d'aluminium, dans la flamme d'un chalumeau.

3°) Nous utiliserons, au cours de nos études, une silice et une silice-alumine à grandes surfaces.

La silice est l'"AEROSIL" fabriqué industriellement par la firme DEGUSSA, par hydrolyse du tétrachlorure de silicium dans la flamme d'un chalumeau.

La silice-alumine provient de la société KETJEN (4). C'est un gel mixte à 13 % d'alumine obtenu par coprécipitation d'alumine et de silice.

II. - STRUCTURE DES ALUMINES.

Les diagrammes de diffraction X des alumines γ et η sont très semblables; il en est de même pour ceux des alumines δ et θ .

Dans le tableau 1 sont consignées les distances inter-réticulaires observées pour les trois alumines γ , η , et δ (radiation CU $K\alpha$).

Les diagrammes des alumines γ et η sont composés de raies peu nombreuses et diffuses. Les raies du diagramme de l'alumine δ sont nombreuses, fines et intenses.

Alumine γ .

La structure de l'alumine γ est très proche de celle du spinelle $MgAl_2O_4$ dont la maille est constituée d'un empilement cubique compact de 32 atomes d'oxygène; les 16 atomes d'aluminium occupent la moitié des interstices octaédriques et les 8 atomes de magnésium, les interstices tétraédriques. Selon Verwey (5), Hägg et Söderholm (6), la maille de l'alumine γ contient de la même façon, 32 atomes d'oxygène et seulement 21 1/3 atomes d'aluminium. Il en résulte donc un certain nombre de lacunes cationiques distribuées entre les interstices octaédriques ou tétraédriques (7-8).

L'alumine γ contient une quantité importante d'eau fortement liée. Glemser et Rieck (9) montrent, d'après des mesures d'absorption infrarouge, que l'eau se présente uniquement sous la forme de groupes hydroxyles et qu'une certaine quantité de ces hydroxyles fait partie du réseau. de Boer et Houben (10-11) supposent que la composition de l'alumine γ est alors $5 Al_2O_3 \cdot H_2O$ ou $Al_8(H_4Al_{12})O_{32}$.

La structure de l'alumine pourrait être comparée à celle du spinelle de lithium $Al_8(Li_4Al_{12})O_{32}$ décrit par Kordes (12).

TABLEAU I.

Alumine γ		
2	d Å	1/ l_0
19,1	4,64	
32,30	2,77	1
37,49	2,40	2,5
39,42	2,28	6
45,60	1,988	3
46,12	1,967	6,5
61,46	1,508	1,5
66,10	1,412	10
67,32	1,391	

Alumine η		
2	d Å	1/ l_0
19,58	4,53	1,5
32,34	2,76	3
37,70	2,38	7
39,40	2,285	4
46,00	1,971	7
61,00	1,518	1,5
67,00	1,396	10

Alumine δ		
2	d Å	1/ l_0
15,98	5,61	1
17,40	5,02	1
19,50	4,55	1
21,90	4,06	1
24,65	3,61	
27,38	3,25	
29,23	3,05	
31,10	2,889	1
32,66	2,739	3
34,32	2,612	2
36,34	2,474	6
37,52	2,397	1,5
39,00	2,307	1
39,50	2,279	4
41,60	2,152	0,5
45,60	1,987	8
46,46	1,953	4
47,46	1,914	1
50,50	1,806	
55,16	1,663	
59,30	1,566	
61,31	1,512	
63,32	1,468	1
66,22	1,411	5
66,84	1,399	10

Le dédoublement des raies de diffraction X à 1,988 et 1,407 Å (réflexions 400 et 440) montre qu'il s'agit bien d'un réseau tétragonal déformé (13-14-15) dont les paramètres de maille sont :

$$a = b = 7,96 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 7,82 \text{ Å} \quad (14-15-16)$$

Alumine η

La structure de l'alumine η est aussi celle d'un spinelle cubique déformé (13). Les mêmes observations que pour l'alumine γ sont faites concernant la présence de groupes hydroxyles dans le réseau.

Alumine δ .

La structure de l'alumine δ est celle d'un spinelle cubique présentant une forte distorsion (17) . Lippens explique la distorsion observée par l'existence d'un super-réseau composé de trois réseaux spinelles cubiques (16).

En conclusion, les structures de ces trois formes métastables peuvent être représentées par un empilement cubique compact d'atomes d'oxygène où les atomes d'aluminium occupent les interstices octaédriques et tétraédriques.

STABILITE THERMIQUE DES ALUMINES.

Alumine γ .

Elle fait partie de la séquence de transition :



Si la première étape de cette séquence est généralement admise, les étapes suivantes ont donné lieu à de nombreuses controverses. Certains auteurs considèrent que la forme δ se transforme, sans intermédiaire, en alumine α dès 700°C (9-16-21-22), d'autres que cette transition fait intervenir la forme θ (19-23-24-26) ou les formes θ et x . Enfin, d'après Saalfeld (8), l'alumine γ se transforme quantitativement en alumine θ à 850°C puis en alumine α .

Par traitements thermiques de notre alumine γ nous observons les modifications suivantes des diagrammes de diffraction X :

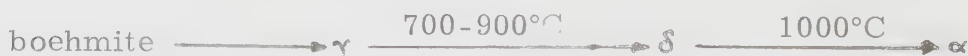
- entre 20 et 600°C intensification des raies du diagramme.

La taille des cristallites se développe donc au dépens de la phase amorphe.

- à partir de 700°C apparition de nouvelles raies et dédoublement des raies correspondant aux distances réticulaires $2,72 \text{ \AA}$ et $1,967 \text{ \AA}$: Le nouveau diagramme est caractéristique de l'alumine δ .

- à 1000°C , nous observons deux raies correspondant aux distances $3,50$ et $1,597 \text{ \AA}$, attribuées à l'alumine α .

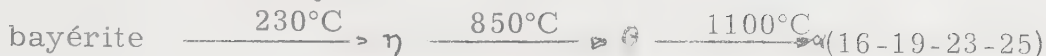
Nous admettons donc, comme séquence de transition :



Alumine η .

Il est généralement admis que la séquence de dés-

hydratation de la bayérite est la suivante :



L'alumine η serait donc plus stable thermiquement que l'alumine α , puisque la transition $\eta \longrightarrow \theta$ n'a lieu qu'à partir de 850°C .

En fait, nous observons dès 700°C , la transition $\eta \longrightarrow \theta$ caractérisée par le dédoublement des raies

$2,76 \text{ \AA}$ et $1,988 \text{ \AA}$

A 1000°C , nous caractérisons l'alumine α par les raies de diffraction X à $3,50$ et $1,597 \text{ \AA}$.

Alumine δ .

Rappelons que l'alumine δ fait partie de la séquence de décomposition de la boehmite. Selon les auteurs, la transformation de la forme δ en forme α se fait avec ou sans passage intermédiaire par la forme θ .

La seule différence existant dans les diagrammes de poudre des aluminés δ et θ se trouve pour les raies de diffraction correspondant aux équidistances de $2,0 \text{ \AA}$ environ. En effet, la forme δ est caractérisée par trois raies de diffraction X à $1,987$, $1,953$ et $1,914 \text{ \AA}$, la forme θ par deux raies à $2,028$ et $1,913 \text{ \AA}$ (16).

Nous n'observons pas de modifications dans les diagrammes de diffraction X lorsque l'alumine δ est chauffée entre 20 et 900°C . La transition $\delta \longrightarrow \theta$, si elle a lieu, ne se produit donc qu'à température supérieure. Ces résultats confirment ceux de Lippens (16) et de Rooksby (17).

Un développement de la cristallisation de la phase δ , au cours des traitements thermiques, est mis en évidence par diffraction des électrons; les raies observées deviennent d'autant plus intenses que la température du traitement thermique est plus élevée.

En conclusion, dans le domaine de température que nous aurons à considérer, l'alumine δ ne subit pas de modifications structurales alors que les formes γ et η se transforment respectivement en aluminés δ et θ à partir de 700°C .

III. - SURFACES SPECIFIQUES ET DISTRIBUTION DES RAYONS DE PORES.

1°) Surfaces spécifiques.

Les surfaces spécifiques sont mesurées par adsorption d'azote à -196°C , selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (27) à l'aide de l'appareil volumétrique décrit par Teichner (28) et Carteret (29).

Les résultats sont résumés dans le tableau 2.

Les aluminés γ et η ont une surface spécifique importante qui diminue par chauffage sous vide à température supérieure à 500°C . L'alumine δ , par contre, à une surface spécifique plus faible mais stable jusqu'à 900°C .

TABLEAU II

Température du traitement thermique T($^{\circ}\text{C}$)	surfaces spécifiques m^2/g		
	alumine γ	alumine η	alumine δ
200	225	245	93
300	239	250	93
400	232	250	93
500	237	250	87
600	201	223	87
700	185		87
800	175	189	87
900	101		87

2°) Texture poreuse.

Les isothermes d'adsorption d'azote par les aluminés γ et η appartiennent au type IV de la classification de Brunauer. Les figures 1 et 2 les représentent dans le cas des échantillons traités à 600°C sous pression de 10^{-4} torr. Les distributions des rayons des pores sont calculés à partir des branches de désorption des isothermes (30)

Les tableaux 3 et 4 montrent l'évolution de la texture poreuse de ces aluminés en fonction de la température de leur traitement thermique. Le rayon de pore le plus fréquent de l'alumine γ reste constant et égal à $22,5 \text{ \AA}$ jusqu'à 600°C . Au-delà, il augmente et atteint la valeur de $28,4 \text{ \AA}$ après un traitement à 800°C . La diminution de surface se fait au dépens des pores de rayon inférieur à $25 \text{ \AA}$.

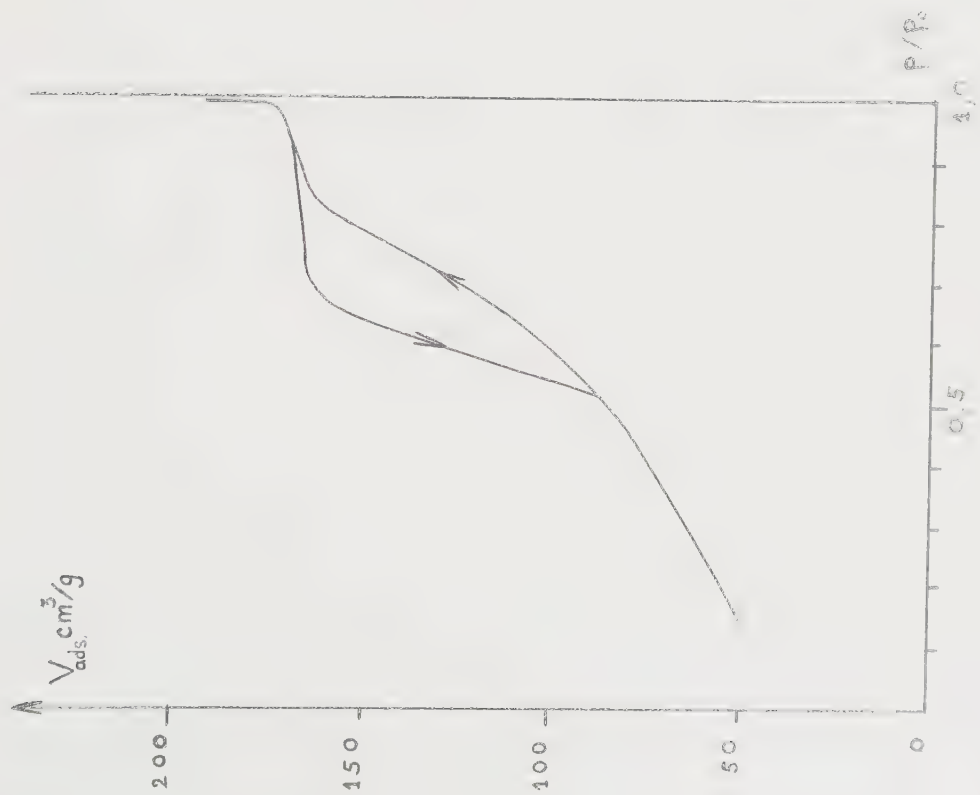


Figure 1 : Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 sur l'alumine γ traitée à $600^\circ C$.

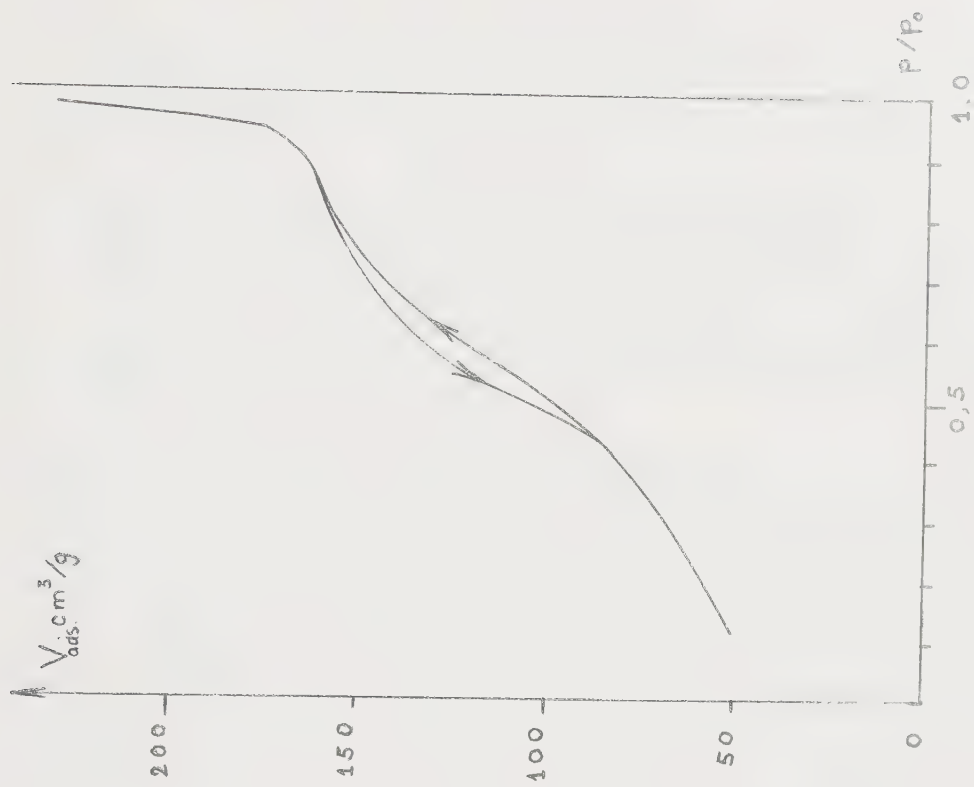


Figure 2 : Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 sur l'alumine γ traitée à $600^\circ C$.

Il n'en est pas de même pour l'alumine η dont le rayon de pore le plus fréquent est égal à 20,7 Å et pour laquelle la diminution de la surface spécifique se fait au dépens des pores de rayon supérieur à 40 Å.

Les isothermes d'adsorption d'azote sur l'alumine δ appartiennent au type II de la classification de Brunauer ; nous dirons donc que l'alumine δ n'est pas un solide poreux ou, plus exactement, qu'elle ne présente pas de pores de rayon inférieur à 500 Å.

Nous n'observons pas de modifications de ces isothermes en fonction de la température du traitement thermique subi préalablement par le solide.

TABLEAU III.

Temp. du Trait ^t thermique	Distribution poreuse de l'alumine γ					rayon le + fréquent
	20-25 Å	25-30 Å	30-35 Å	35-40 Å	40 Å	
200°C	50,8 %	33,7 %	8,3 %	5,3 %	1,9%	22,5 Å
600°C	32,1 %	42,5 %	16,6 %	4,4 %	4,4%	22,3 Å
800°C	5,2 %	44,8 %	37,6 %	9,7 %	2,7%	28,4 Å

TABLEAU IV.

Temp. du Trait ^t thermique	Distribution poreuse de l'alumine η					rayon le + fréquent
	20-25 Å	25-30 Å	30-35 Å	35-40 Å	40 Å	
200°C	55,6 %	16,1 %	5,6 %	2,8 %	19,9%	20,7 Å
600°C	62,0 %	21,3 %	7,0 %	5,0 %	4,7%	20,7 Å

CHAPITRE II

EAU DE CONSTITUTION

Les oxydes d'aluminium retiennent à leur surface de grandes quantités d'eau . Les propriétés physico-chimiques de ces solides sont souvent liées à leur état d'hydratation (31-32).

- Une partie de l'eau adsorbée est faiblement liée à l'alumine, c'est l'eau d'adsorption physique. Elle est totalement éliminée par traitement sous vide à température ambiante (1-33 à 38).

- L'autre partie , fortement liée, ne s'élimine complètement que par calcination à 1100°C . C'est l'eau de constitution (34-39-40).

Différentes techniques sont utilisées pour caractériser cette eau de constitution : absorption dans l'infrarouge (24-39-41 à 49), échange $H_2 - D_2$ ou $H_2O - D_2O$ (31-39-48-50), études gravimétriques de la déshydratation et de la réhydratation (51-52), mesures des chaleurs d'immersion (1-24-49) et d'adsorption de l'eau (33-54-40), résonance magnétique nucléaire (55), permittivité en hyperfréquence (35-56), analyse thermique différentielle (57), diffusion des neutrons lents (58) et dosages chimiques (61-62-63-68-69-70).

Il est admis généralement qu'elle existe à la surface de l'alumine sous forme de groupes hydroxyles (47-48-24-50-59-2-) ; il a été montré, cependant, qu'elle peut se trouver aussi sous forme d'eau moléculaire fortement liée (33-39-45-46-52) et faire partie du réseau cristallin (10-9).

Les quantités d'eau retenues à la surface des solides étudiés sont déterminées par thermogravimétrie. La nature de cette eau est définie par spectroscopie infrarouge . Enfin, les réactions d'hydrolyse du diborane et diazométhane devraient nous permettre d'avoir quantitativement accès aux hydroxyles de surface.

I. - ETUDES GRAVIMETRIQUES.

Les quantités d'eau retenues à la surface du solide sont déterminées par les pertes de masse de ce solide au cours de traitements thermiques à différentes températures sous pression de 10^{-4} torr. Les mesures sont faites à l'aide de la balance SARTORIUS,

type électro 1, modèle Vacuum, qui permet de travailler sous vide dans un grand domaine de température .

Mode Opératoire :

Une masse déterminée de catalyseur est placée dans la balance, évacuée sous pression de 10^{-4} torr, à température ambiante pendant 36 heures, chauffée sous vide pendant 24 heures à la température désirée puis à 1100°C .

Résultats :

La quantité d'eau retenue à la surface à $T(^{\circ}\text{C})$ est exprimée par :

$$A = \frac{m_T \cdot N \cdot 10^{-18}}{M_{1100} \cdot S_T \cdot 18} = \text{nombre de molécules d'eau par } 100 \text{ \AA}^2.$$

m_T : perte de masse de l'échantillon entre T et 1100°C , en grammes.

M_{1100} : masse de l'échantillon à 1100°C en grammes .

S_T : surface spécifique B.E.T. à T . en m^2/g .

18 : masse moléculaire de l'eau .

N : nombre d'Avogadro.

Les résultats concernant les trois aluminés sont consignés dans le tableau 5 et représentés par les courbes de la figure 3.

L' examen de ces courbes montre que les aluminés retiennent à leur surface des quantités importantes d'eau. Une grande partie de cette eau s'élimine par chauffage sous vide à 300°C .

Les aluminés γ et η contiennent, encore, des quantités appréciables d'eau à 900°C , alors que l'alumine δ est anhydre dès 850°C .

Si nous admettons qu'un groupe hydroxyle occupe une superficie de $8 \text{ \AA}^2$, (45-47)

la quantité maximale d'hydroxyles pouvant se trouver à la surface du solide est égale à $12,5 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$; la déshydratation du solide conduit alors à une perte de $6,2 \text{ H}_2\text{O}/100 \text{ \AA}^2$. En conséquence, d'après le tableau 5, une partie de l'eau retenue à la surface des aluminés traités thermiquement à température inférieure à 200°C , l'est sous forme d'eau moléculaire ou sous forme d'hydroxyles internes.

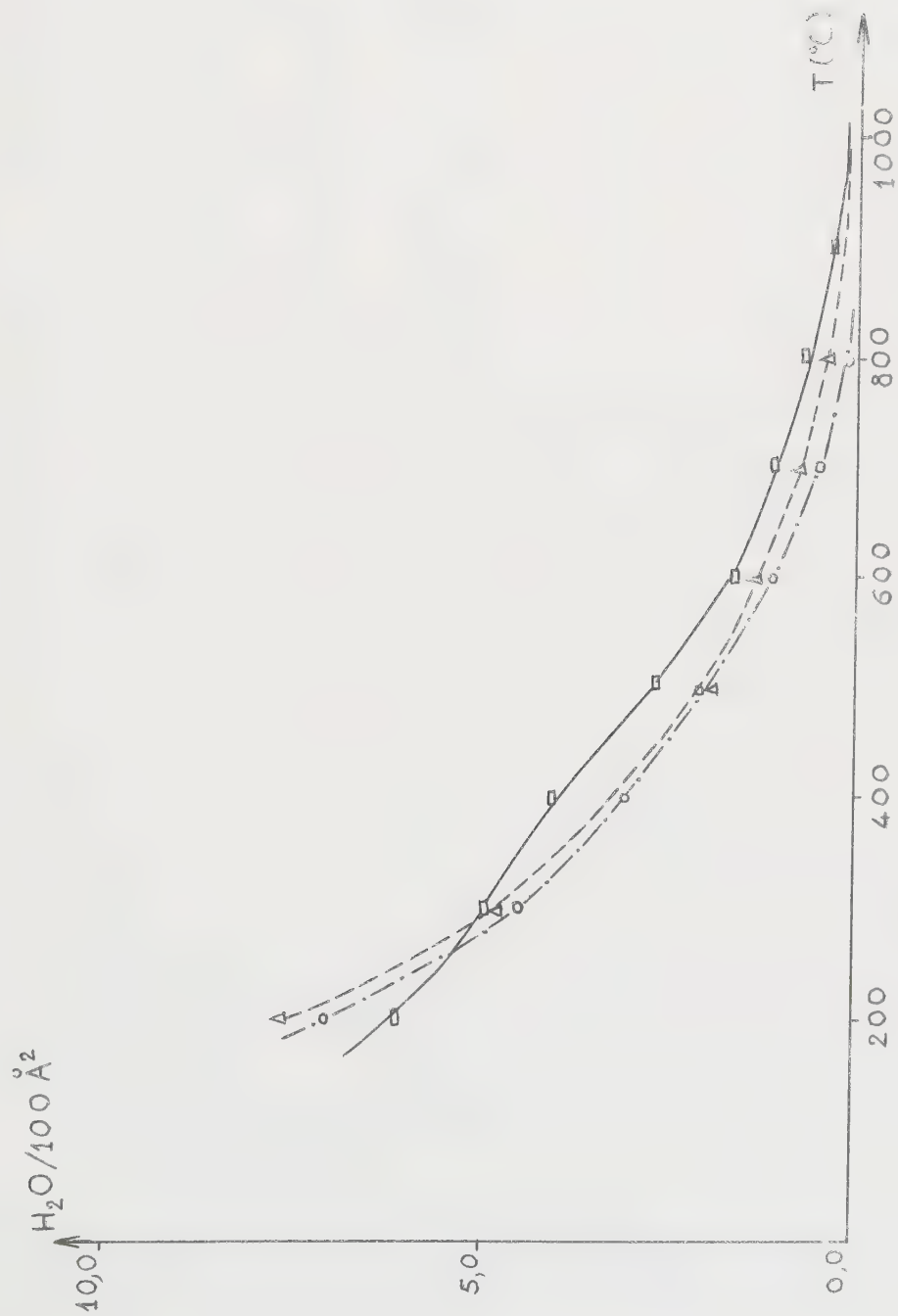


Figure 3 : Evolution de la teneur en eau en fonction de la température de traitement thermique.

Δ Alumine γ .

$\square$ Alumine η .

$\circ$ Alumine δ .

TABLEAU V

T(°C)	Teneur en eau (molécules/100 Å ²)		
	alumine	alumine	alumine
200	7,75	6,16	7,13
300	4,90	4,95	4,50
400	3,39	4,12	3,06
500	2,04	2,69	2,24
600	1,33	1,58	1,20
700	0,85	1,11	0,53
800	0,42	0,82	0,15
900	0,29	0,36	0,00

II. - ETUDES PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE.

L'étude des spectres d'absorption infrarouge des molécules adsorbées à la surface d'un solide, donne des renseignements sur la nature et l'arrangement géométrique des espèces adsorbées - 44 -

Nous avons étudié, plus particulièrement, l'alumine δ qui n'a jusqu'alors fait l'objet d'aucune description.

1°) Alumine δ .

a - Techniques expérimentales .

L'échantillon est préparé par compression de la poudre d'alumine sous une pression de 6300 kgf/cm² . La pastille obtenue a un diamètre de 1,5 cm et une masse de 15-30 mg. Elle est placée dans un porte-échantillon en acier. Le porte-échantillon est introduit dans une ampoule constituée d'un long tube de quartz terminé par une tête de cellule comprenant un robinet et deux fenêtres en fluorure de calcium, transparentes au rayonnement infrarouge.

Cette cellule permet le traitement in-situ de l'échantillon : désorption traitement thermique, adsorption de gaz ou de vapeurs , puis l'enregistrement des spectres est effectué à température ambiante .

Le spectrophotomètre utilisé est le modèle n°125 de PERKIN-ELMER, à double faisceau et double monochromateur . Les programmes de fente sont consignés dans le tableau suivant /

nombre d'ondes (cm^{-1})	3700	3200	2500	1600	1300	1100
Largeur spectrale de la fen- tre (cm^{-1})	2,0	1,6	1,2	1,5	1,4	1,4

L'alumine est traitée sous pression de 10^{-4} mm de Hg à différentes températures, les spectres d'absorption I. R. sont enregistrés après chaque traitement thermique dans le domaine $4000-1000 \text{ cm}^{-1}$.

b- Résultats : (figure 4)

A température ambiante, l'échantillon absorbe entre 3800 et 3200 cm^{-1} . Cette bande d'absorption, due aux vibrations de valence des hydroxyles, est très large et présente des maximums mal définis à $3790, 3720, 3670, 3560-3580 \text{ cm}^{-1}$ et des épaulements à 3480 et 3300 cm^{-1} ; Nous n'observons aucune bande dans la région des vibrations de déformation de l'eau.

Il faut atteindre la température de 400°C pour que s'individualisent trois bandes à $3790, 3720$ et 3670 cm^{-1} . Les échantillons traités à température supérieure absorbent aux mêmes fréquences, mais les bandes diminuent d'intensité et disparaissent lorsque l'échantillon a été chauffé à 900°C .

Les bandes à $3560, 3480$, et 300 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence d'hydroxyles associés par liaison hydrogène et les bandes à $3790, 3720$ et 3670 cm^{-1} aux vibrations de valence de trois types d'hydroxyles isolés.

2°) Alumine γ et η .

Les aluminos γ et η ont été étudiées dans le domaine d'absorption des hydroxyles superficiels et l'interaction de ces hydroxyles avec des adsorbats polaires a été mis en évidence par le déplacement des bandes d'absorption observées ($39-41$ à $43-48-60$)

a- Alumine γ .

Des hydroxyles et des molécules d'eau sont présents à la surface de l'alumine non chauffée. Le chauffage sous vide à 400°C élimine toutes les molécules d'eau, mais il reste un certain nombre d'hydroxyles qui absorbent à $3698-3737$ et 3795 cm^{-1} . Pour PERI (39), ces trois bandes correspondent à trois types différents

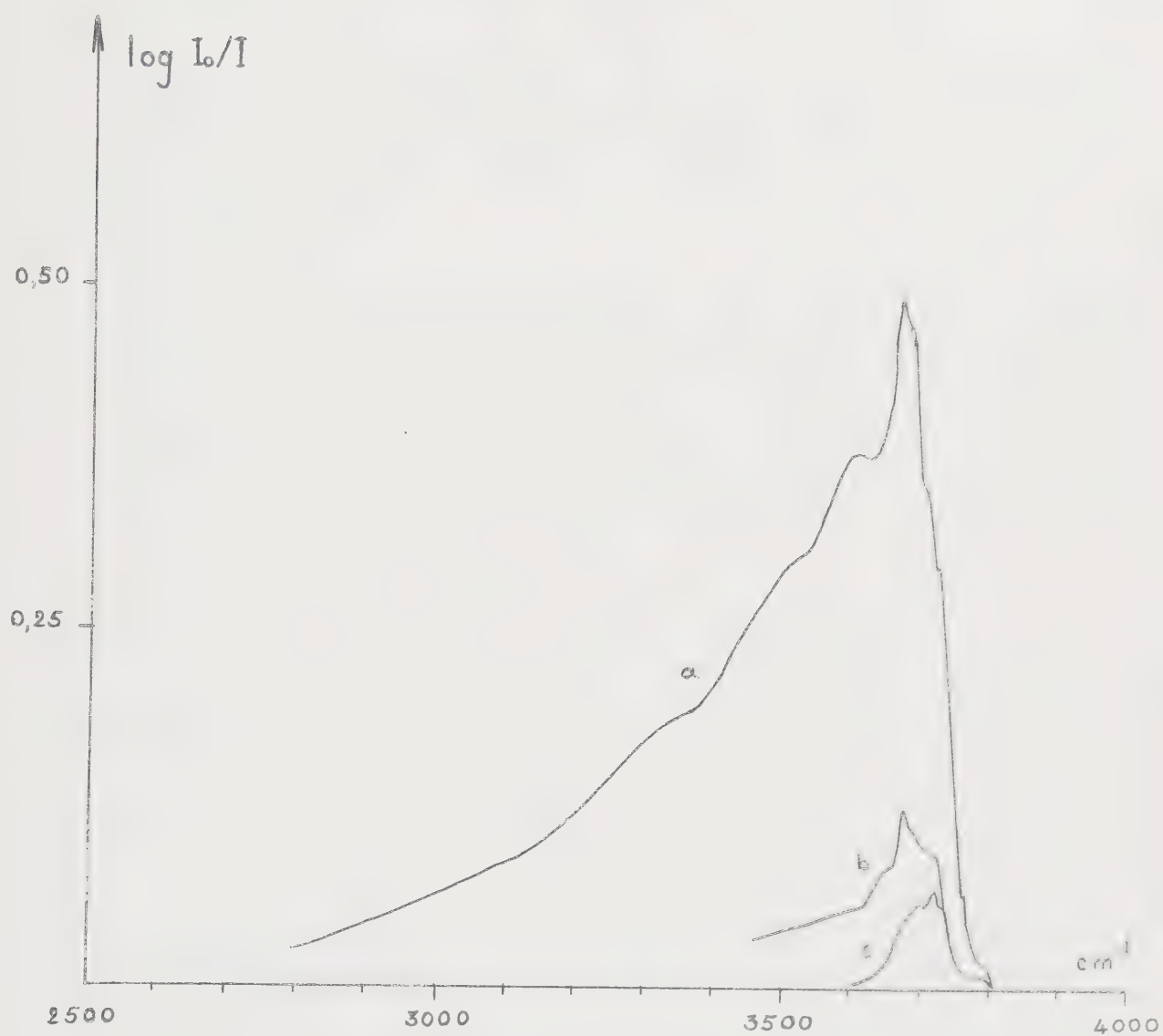


Figure 4 : Spectres d'absorption infrarouge de l'alumine δ déshydratée sous vide,

a - à 300°C.

b - à 400°C.

c - à 700°C.

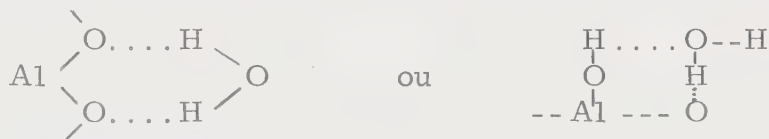
d'hydroxyles qui peuvent jouer un rôle distinct dans les réactions catalytiques de l'alumine.

b- Alumine η .

Le spectre d'absorption de l'alumine η , chauffée à 400°C se compose aussi de trois bandes à 3710, 3740 et 3785 cm^{-1} , dues aux vibrations de valence des hydroxyles (50).

3°) CONCLUSIONS.

A la surface des trois aluminas étudiées , il existe pour des températures de traitement thermique supérieures à 400°C trois types d'hydroxyles libres; aux températures inférieures, ces hydroxyles sont liés par pont hydrogène. La présence d'eau moléculaire n'est pas mise en évidence par la bande d'absorption due aux vibrations de déformation de H_2O à 1640 cm^{-1} . Cependant, la large bande attribuée aux hydroxyles liés, peut être due à une association $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}$ ou H_2O - surface selon les schémas suivants :



La molécule d'eau, triatomique, non linéaire, présente trois modes de vibration :



Si l'association entre les atomes hydrogène de la molécule d'eau et la surface est suffisamment forte, la vibration de déformation ν_3 est interdite et les vibrations ν_1 , ν_2 se déplacent vers de plus hautes fréquences .

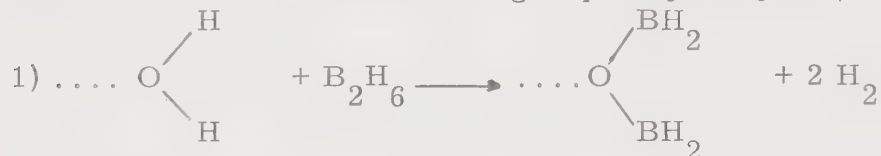
III. - DOSAGES DES GROUPES HYDROXYLES ET DE L'EAU MOLECULAIRE.

A. Réaction d'hydrolyse du diborane.

1°) Principe .

La réaction d'hydrolyse du diborane a été utilisée pour étudier de façon systématique l'évolution de la nature de l'eau de constitution des gels de silice (61), de silice-alumine (62) et d'alumine (63).

Rappelons brièvement les réactions qui se produisent lorsque le diborane est mis en présence d'un solide contenant de l'eau moléculaire et des groupes hydroxyles /



La valeur du rapport des volumes d'hydrogène dégagé et de diborane consommé par la réaction est égale à 2 dans la réaction (1) et à 1 dans la réaction (2). La détermination de ce rapport et du volume d'hydrogène formé permet de connaître le nombre de groupes hydroxyles existant à la surface du solide et le nombre de molécules d'eau liée.

Ces mesures se font à l'aide d'un appareillage volumétrique classique (64-65)

2°) Résultats .

Les résultats sont résumés dans le tableau 6.

Alumine γ et η .

Le rapport en volume $\text{H}_2/\text{B}_2\text{H}_6$ évolue en fonction de la température du traitement thermique subi par le catalyseur. Il est égal à 2,0 pour les échantillons 200-300°C, à 1,0 pour les échantillons 400-500°C, décroît de façon continue ensuite .

Alumine δ .

Le rapport $\text{H}_2/\text{B}_2\text{H}_6$ varie, au cours du temps, entre 1,0 et 1,5 pour un même échantillon. Cette méthode de dosage ne peut donc pas s'appliquer au cas de l'alumine δ .

TABLEAU VI

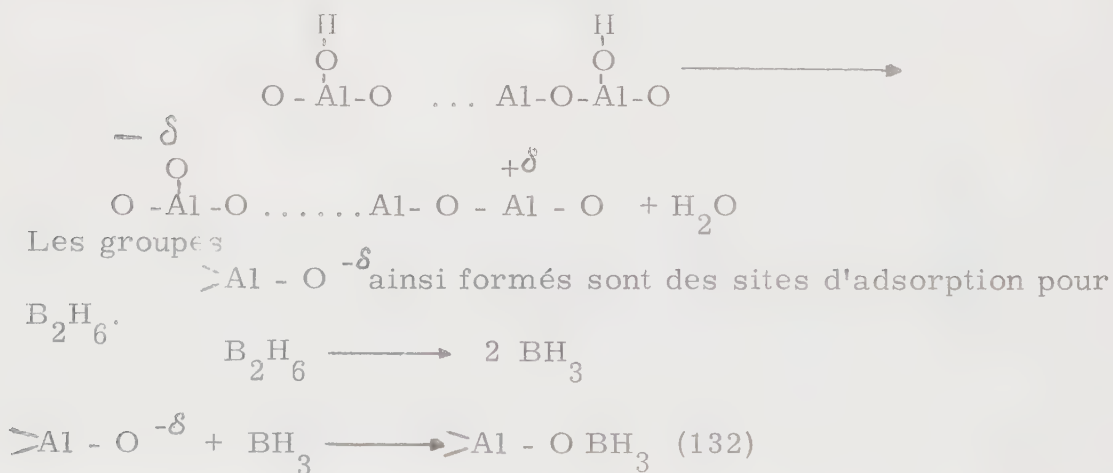
T(°C)	Alumine γ				Alumine γ			
	H_2/B_2H_6	$Vol. H_2$ cm^3/g	$H_2O/100A^\circ 2$	$OH/100A^\circ 2$	H_2/B_2H_6	$Vol. H_2$ cm^3/g	$H_2O/100A^\circ 2$	$OH/100A^\circ 2$
200	2,0	45,4	2,7	0,0	2,0	78,4	4,25	0,0
300	2,0	29,6	1,66	0,0	1,9	42,0	2,13	0,24
400	1,36	24,4	0,75	1,37	1,0	23,1	0,0	2,48
500	1,09	14,9	0,14	1,41	1,0	19,0	0,0	2,04
600	0,66	7,14		0,9	0,87	16,6		2,00
700	0,49	4,60		0,7	0,83	12,5		1,61
800	0,24	1,80		0,3	0,62	11,5		1,60
900					0,35	9,0		

3°) Interprétation des résultats .

Il semble que les alumines γ et η retiennent à leur surface de l'eau moléculaire jusqu'à 400 et 300°C respectivement, puisque le rapport H_2/B_2H_6 ne devient égal à 1,0 que pour ces températures.

Toutefois, la densité superficielle des hydroxyles est relativement élevée; Il est possible que deux hydroxyles voisins se comportent vis-à-vis du diborane comme une molécule d'eau.

A partir de 600°C, la décroissance de ce rapport est attribuée à une adsorption de B_2H_6 sur certains sites du solide. En effet, les surfaces des alumines δ calcinées sous vide au-dessus de 500°C ont une faible teneur en hydroxyles (moins de 2 OH/100 Å²) La déshydratation à température supérieure se faisant alors par condensation entre OH éloignés, crée à la surface des solides des valences non saturées selon le schéma :



Enfin, il a été montré que l'alumine δ décompose le diborane et favorise la formation de molécules telles que B_4H_9 , B_5H_{10} , (140)

B. Réaction de méthylation par le diazométhane.

La grande réactivité du diazométhane vis-à-vis des composés organiques en fait un agent de méthylation. C'est ainsi que les phénols, alcools et amines qui ont un groupe fonctionnel hydroxyle à caractère acide, sont méthylés à température ambiante par une solution étherée de diazométhane.

Cette propriété a donné lieu, non seulement à de nombreuses applications industrielles, mais aussi à une méthode de détermination des groupes hydroxyles fonctionnels, méthode appliquée par HOFFMAN et STUDEBACKER (66-67) au dosage des groupes

carboxyliques et phénoliques de certains noirs de carbone, puis par EBERT, (68) BERGER (69) BOEHM et SCHNEIDER (70) à la détermination des hydroxyles superficiels de solides divisés tels que montmorillonite, gels de silice et verre microporeux. Il a été montré que le diazométhane ne méthyle que 25 à 30 % des hydroxyles et que les solides méthylés possèdent des propriétés physico-chimiques propres (83)

Nous avons étudié le comportement du diazométhane vis-à-vis de l'Aérosil-Degussa de l'alumine, et de la silice-alumine Ketjen 13 %. Les combinaisons **chimiques** superficielles formées au cours de la méthylation ont été dosées par la méthode de VIEBOCK et BRECHER (71) et caractérisées par spectroscopie infrarouge.

a- Préparation du Diazométhane.

Le diazométhane a été préparé

- en solution étherée pour les dosages chimiques (72)
- en phase gazeuse pour les études de spectrophotométrie infrarouge.

- Solution étherée .

Sous courant d'azote sec, on ajoute à une solution alcoolique de potasse chauffée à 50-60°C, une solution étherée de paratolylméthylsulfonylnitrosoamide. Les vapeurs d'éther et diazométhane sont entraînées par le courant d'azote et refroidies à température inférieure à 0°C.

La solution recueillie est conservée sur fils métalliques de sodium à 0°C

- Diazométhane gazeux .

Une solution de paratolylméthylsulfonylnitrosoamide dans l'anisole est ajoutée à la solution alcoolique de potasse chauffée à 50°C. Le diazométhane formé est entraîné par un courant d'azote dans une série de pièges maintenus à 0 et - 13°C. Le diazométhane est condensé à -78°C, puis soumis à une distillation sous vide. La fraction retenue est conservée à -78°C dans un piège de stockage en verre épais.

Des explosions fréquentes nous ont conduit à ne préparer le diazométhane gazeux qu'en très faibles quantités.

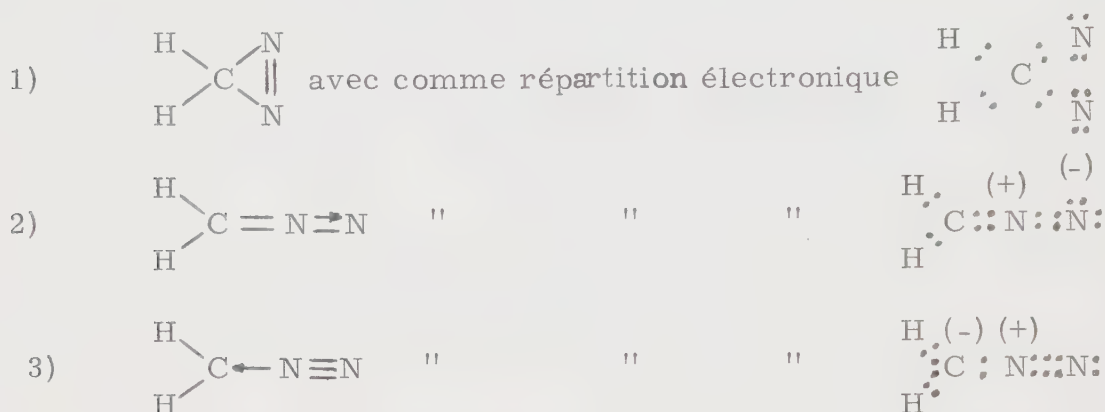
Résumons brièvement les deux étapes de la préparation du paratolylméthylsulfonylnitrosoamide (72)

- action d'une solution aqueuse à 23 % de méthylamine sur le paratoluènesulfochlorure.

- action à 0°C du nitrite de sodium sur la solution acétique du paratolylméthylsulfamide obtenu.

b- Structure du diazométhane.

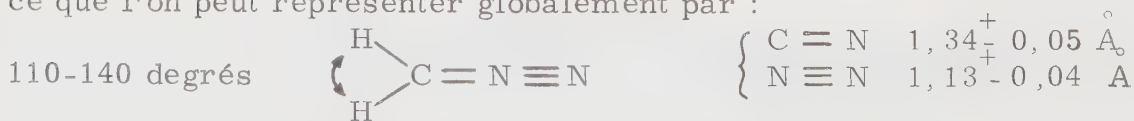
Du point de vue stéréochimique, plusieurs modèles peuvent représenter la molécule de diazométhane :



Si les spectres d'absorption ultra-violettes peuvent être interprétés en faveur du modèle cyclique (73), les mesures de diffraction électronique montrent que seul peut être retenu un modèle linéaire où les structures (2) et (3) sont en résonance (74).



ce que l'on peut représenter globalement par :



Le faible moment dipolaire du groupe diazo confirme l'existence d'une résonance entre les modèles (2) et (3) (75) et les études récentes utilisant les techniques de spectrophotométrie infra-rouge (76 à 81) et de spectrométrie de masse (78) montrent que la structure (2) prédomine.

L'existence d'une forme tautomère $\text{H}-\text{C} \equiv \text{N} = \text{N}-\text{H}$ (78-79) est peu probable. (81)

C. Dosage des Groupes Hydroxyles superficiels.

- Principe du dosage .

Le diazométhane s'hydrolyse en présence d'eau libre et de groupes hydroxyles :



La réaction se fait en milieu étheré à température modérée. Après réaction totale, le composé méthylé est isolé.

- Techniques expérimentales .

Le solide dont on veut doser les hydroxyles , est traité sous vide de 10^{-4} torr à une température donnée comprise entre 20 et 800°C pendant 16 heures. Après refroidissement, l'échantillon est recouvert d'éther anhydre; on ajoute alors la solution étherée de diazométhane par fractions de 10 cm^3 . La réaction à température ambiante se produit avec un fort dégagement d'azote et une décoloration rapide de la solution . Nous considérons comme indice de fin de réaction, le maintien de la coloration jaune de la solution de diazométhane pendant 12 heures . L'échantillon est ensuite lavé 4 fois par des fractions de 20 cm^3 d'éther anhydre et séché sous vide de 10^{-4} torr à 150 °C.

Un poids donné du composé méthylé est transformé en iodure de méthyle par ébullition avec de l'acide iodhydrique de densité 1,7 . L'iodure de méthyle volatil, entraîné par un courant de gaz carbonique passe dans une solution d'acétate de sodium où il abandonne éventuellement iode et acide iohydrique, puis est capté dans une solution de brome.

L'iodure de méthyle y est décomposé selon le schéma:



IBr s'oxyde presque instantanément en acide iodique; l'addition d'une solution d'acide sulfurique et d'iodure de potassium libère l'iode que l'on dose par l'hyposulfite de sodium.

Nous voyons donc que, pour un groupe méthyle, nous dosons six atomes d'iode /

$$\text{nombre de } -\text{OCH}_3 / \text{g de solide} = \frac{V \cdot k}{6 p} 10^{-3}$$

V : volume d'hyposulfite de titre k utilisé en cm^3 .

p : masse en g du composé méthylé.

Le dosage des groupes méthyles se fait très rapidement à l'aide d'un appareillage consistant en un ballon à 2 tubulures ; la première tubulure sert à l'introduction de la substance et au passage du courant de gaz carbonique, la deuxième sert de déphlegmateur pour l'acide iodhydrique et conduit le dégagement gazeux au laveur, puis par un tube abducteur à l'éprouvette réceptrice.

Résultats .

Les résultats obtenus montrent que le diazométhane réagit dans une certaine mesure avec les hydroxyles superficiels des solides considérés en donnant des groupes $-\text{O C H}_3$. Cependant, seuls 30 % des hydroxyles déterminés par hydrolyse du diborane ou réaction des organo-lithiens, sont dosés par cette méthode .

Les figures 5 et 6 traduisent l'évolution du nombre de groupes $-\text{OH}$ superficiels en fonction de la température de traitement thermique des solides considérés. Les résultats obtenus par hydrolyse du diborane et réaction des organo-lithiens, ainsi que les quantités d'eau structurale- déterminées par pertes thermogravimétriques- sont reportés sur ces figures .

Avant d'interpréter ces résultats, il nous faut mentionner l'existence d'une réaction secondaire . La solution de diazométhane se décolore au cours du temps en donnant un précipité blanc. De la même façon, lorsque cette solution a été mise au contact de la poudre solide et après la réaction vive des premières minutes, nous observons un dégagement régulier d'azote bien que les quantités d'hydroxyles dosées soient inchangées. Le solide isolé présente un fort caractère hydrophobe et sa dissolution dans l'acide fluorhydrique laisse apparaître un résidu blanchâtre qui représente 4 à 20 % en poids de l'échantillon.

Il est connu depuis longtemps que les solutions éthérées de diazométhane laissent déposer un précipité blanc de composition $(\text{CH}_2)_n$ (84) . La précipitation de ce composé est catalysée par la présence de certains solides minéraux (poudre de cuivre, sels cuivriques) (85 à 89) de catalyseurs de Friedel et Craft et de certaines combinaisons du bore . Récemment, Davies et Col. ont réussi des réactions de monométhylation et de polyméthylation de composés du bore (90) . Afin d'obtenir des indications sur les espèces formées à la surface du solide, nous avons entrepris l'étude par spectroscopie infrarouge des phases adsorbées .

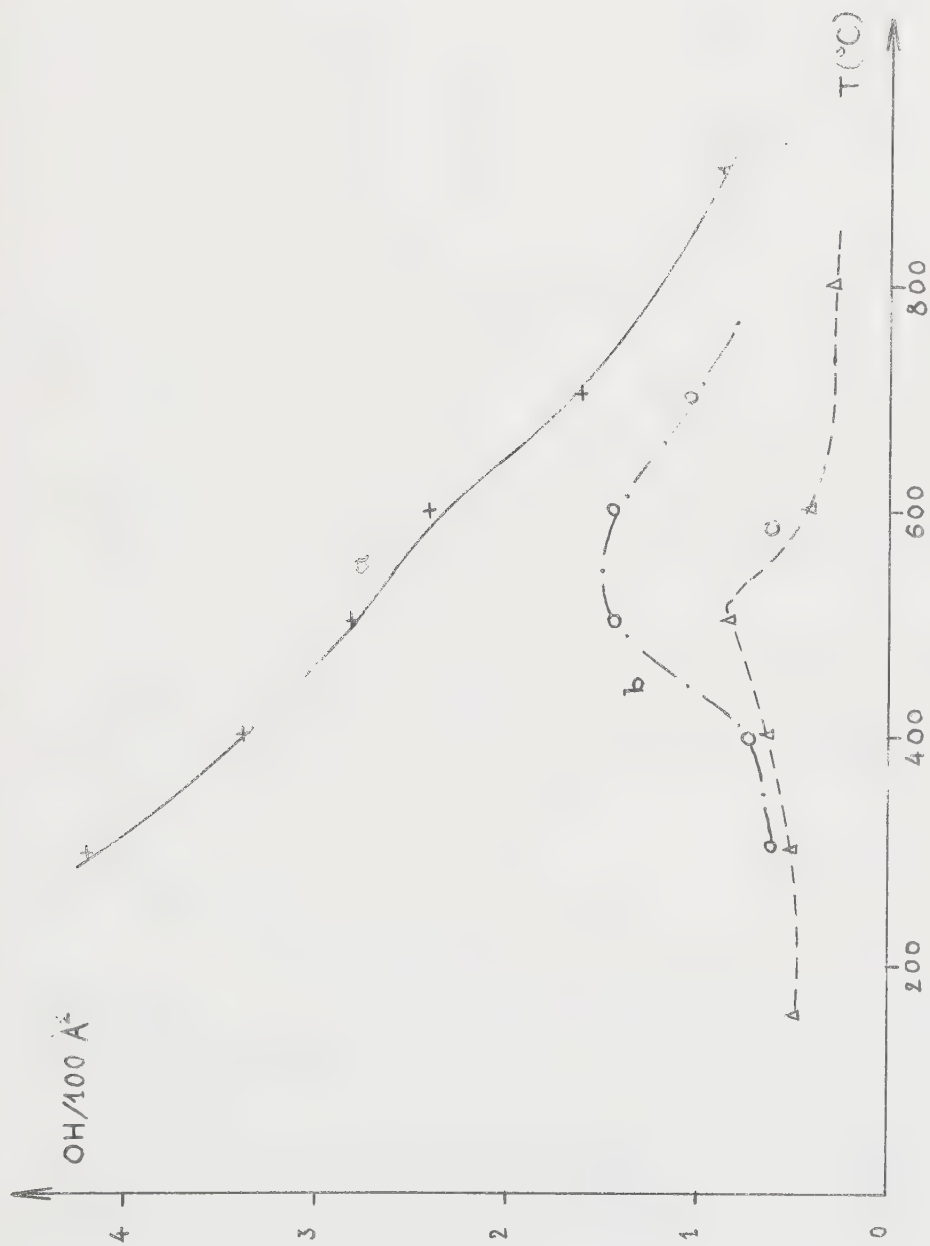


Figure 6 : Silice-alumine Ketjen. Teneur en hydroxyles superficiels,

a - déterminée par thermogravimétrie

b - " " hydrolyse du diborane

c - " " méthylation par le diazométhane.

d- Etudes par Spectrométrie infrarouge des phases adsorbées

- Techniques expérimentales .

Les spectres sont enregistrés sur :

- Le spectrophotomètre PERKIN-ELMER modèle n°21, à double faisceau , équipé d'un prisme en fluorure de lithium.

Le programme de fente correspond à une largeur spectrale de 4 cm^{-1} pour la région $3300\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ et de 3 cm^{-1} pour la région $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$.

- Le spectrophotomètre PERKIN-ELMER, modèle n° 125, à double faisceau et double monochromateur.

Le modèle n°21 a été utilisé à l'étude des phases adsorbées sur l'Aérosil Degussa et le modèle n° 125 à celle des phases adsorbées sur l'Aluminiumoxyd P et la silice-alumine Ketjen 13 %.

Les adsorptions de diazométhane se font à température ambiante. Les échantillons préalablement traités sous vide à différentes températures, sont mis en contact 15 minutes avec une pression déterminée de diazométhane (0,03 à 25 torrs) et désorbés 15 minutes à température ambiante.

L'appareillage permettant les traitements thermiques sous vide de 10^{-4} torr des échantillons et les adsorptions de gaz, ainsi que des cellules d'adsorption, a été décrit dans le précédent chapitre. Les pressions sont mesurées à l'aide d'un manomètre à huile de silicone (densité = 1,02). Les spectres sont enregistrés dans le domaine $4000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.

- Résultats et discussion .

Diazométhane.

Le spectre infrarouge du diazométhane gazeux a été étudié par plusieurs auteurs -76-77- . La plupart des vibrations fondamentales ont été identifiées et ont donné lieu à des mesures en haute résolution (78-80-81).

La molécule de diazométhane, plane, non linéaire présente une symétrie C_{2v} . Les modes de vibrations fondamentales et leur classe de symétrie sont donnés dans le tableau 7.

La formation d'espèces chimiques superficielles par action du diazométhane, se traduit par l'apparition de nouvelles bandes dans le spectre d'absorption I.R. et par un déplacement de la bande d'absorption due aux hydroxyles superficiels .

TABLEAU VII

A_1	ν_1	CH	3087 cm^{-1}
			3077 "
			3063 "
"	ν_2	NN	2114 "
			2102 "
			2090 "
"	ν_3	CH_2	1426 "
			1414 "
			1402 "
"	ν_4	CN	1185 "
			1155 "
B_1	ν_5	CH	3184 "
"	ν_6	CH_2	1109 "
"	ν_7	CNN	421 "
B_2	ν_8	CH_2	564 "
	ν_9	CNN	402 "

I. Aérosil . (figures 7 et 8)

L'aérosil est traité sous vide entre 20 et 900°C. Une pression déterminée de diazométhane est laissée en contact avec le solide, pendant 15 minutes, puis évacuée. Les spectres sont enregistrés avant et après l'adsorption du diazométhane. Ils se composent de trois domaines d'absorption :

- Le domaine $3700\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$, correspond aux vibrations de valence des hydroxyles du solide, modifiées par l'adsorption du gaz.
- Le domaine $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$, aux vibrations de valence des liaisons C-H de la combinaison chimique formée à la surface du solide.
- et le domaine $1500\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$, aux vibrations de déformation de ces mêmes groupes .

- DESCRIPTION DES SPECTRES .

Les échantillons traités préalablement entre 400 et 900°C ne présentent à leur surface que des hydroxyles libres (bande fine à 3735 cm^{-1} dans le spectre initial) . L'adsorption de CH_2N_2 se traduit par une diminution de l'intensité de cette bande et l'apparition d'une bande peu intense à 3660 cm^{-1} . Pour les échantillons traités à température inférieure, nous observons de la même façon une diminution de l'intensité de la bande fine due aux - OH libres, l'élargissement et le déplacement vers 3460 cm^{-1} de la bande due aux hydroxyles associés .

Pour tous les échantillons, des bandes fines apparaissent à

2960 cm^{-1}	avec une intensité faible
2917 " " "	forte
2853 " " "	"
2885 " " "	faible

- enfin, une bande se trouve à 1458 cm^{-1}

- Influence des conditions expérimentales .

L'étude des intensités relatives des bandes dues aux vibrations de valence des - CH met en évidence des variations de l'activité du solide au cours de sa déshydratation. Les bandes sont les plus intenses lorsque la température du traitement thermique subi par le solide atteint 300°C. Au delà de 300 °C, la diminution de l'intensité des bandes correspond à une décroissance de l'activité .

Des adsorptions successives, à des pressions croissantes de diazométhane, sont faites sur chaque échantillon. Nous remarquons que l'intensité de la bande due aux hydroxyles isolés diminue lentement et atteint une valeur limite qui est d'environ 70 % de sa valeur initiale . L'intensité des bandes - CH, par contre, augmente régulièrement en fonction du taux de réaction .

Les échantillons traités par le diazométhane sont chauffés sous vide à des températures croissantes, dans le but d'étudier la stabilité des espèces formées . Ce traitement n'introduit pas de modifications dans les spectres avant 400°C, sauf en ce qui concerne la bande des -OH liés qui reprend sa forme et son intensité initiale dès 80 ° C.

Attribution des bandes d'absorption .

Nous attribuons les bandes d'absorption observées aux vibrations suivantes :

2960 cm^{-1}	vibration de valence antisymétrique de -CH dans -CH ₃		
2885	" " " symétrique	"	" 3
2917	" " " antisymétrique de -CH dans -CH ₂		
2853	" " " symétrique	"	" 2
1458	" " de déformation de -CH dans -CH ₂		

Spectre d'absorption infrarouge du polyméthylène.

Nous préparons deux échantillons de polyméthylène par décomposition de CH_2N_2 . Pour la première préparation, nous introduisons une pression de 15 torrs de diazométhane dans une cellule infrarouge que nous abandonnons 4 jours à température ambiante, à la lumière du jour, avant d'évacuer la phase gazeuse. Une pellicule blanche s'est alors déposée sur les parois et les fenêtres de la cellule. Le spectre enregistré montre qu'il s'agit de polyméthylène. Pour la deuxième préparation, nous traitons dans les mêmes conditions une pastille d'aérosil. Cette pastille est ensuite dissoute dans l'acide fluorhydrique et le résidu blanchâtre, lavé à l'eau distillée, est disposé sur une fenêtre de NaCl pour l'enregistrement du spectre. Ce dernier est identique au précédent.

Interprétation des résultats.

1°) Définition des espèces superficielles formées.

Les résultats obtenus permettent de conclure à la formation de composés stables à la surface de l'aérosil.

Les travaux de STOBBER (136) ROEV et SIDOROV (92) concernant la méthylation des gels de silice par l'alcool méthylique et les études de FALK (138) sur l'absorption dans l'infrarouge de l'alcool méthylique à l'état solide, liquide et vapeur, nous permettent de caractériser les groupements - OCH_3 par la présence de certaines bandes d'absorption dans les spectres enregistrés. Nous avons observé, en effet, les bandes à 2960 et 2885 cm^{-1} , attribuées aux vibrations de valence des liaisons -CH dans -CH₃ et la diminution d'intensité de la bande due aux vibrations de valence des hydroxyles libres du solide.

Mais l'évolution de ces bandes d'absorption en fonction de la quantité de diazométhane engagée dans la réaction, met en évidence :

- une faible réactivité des hydroxyles superficiels, puisque la bande due aux hydroxyles conserve environ 70 % de son intensité initiale.
- la formation d'autres composés superficiels. En effet, le spectre d'absorption du solide ayant adsorbé des quantités croissantes de dia-

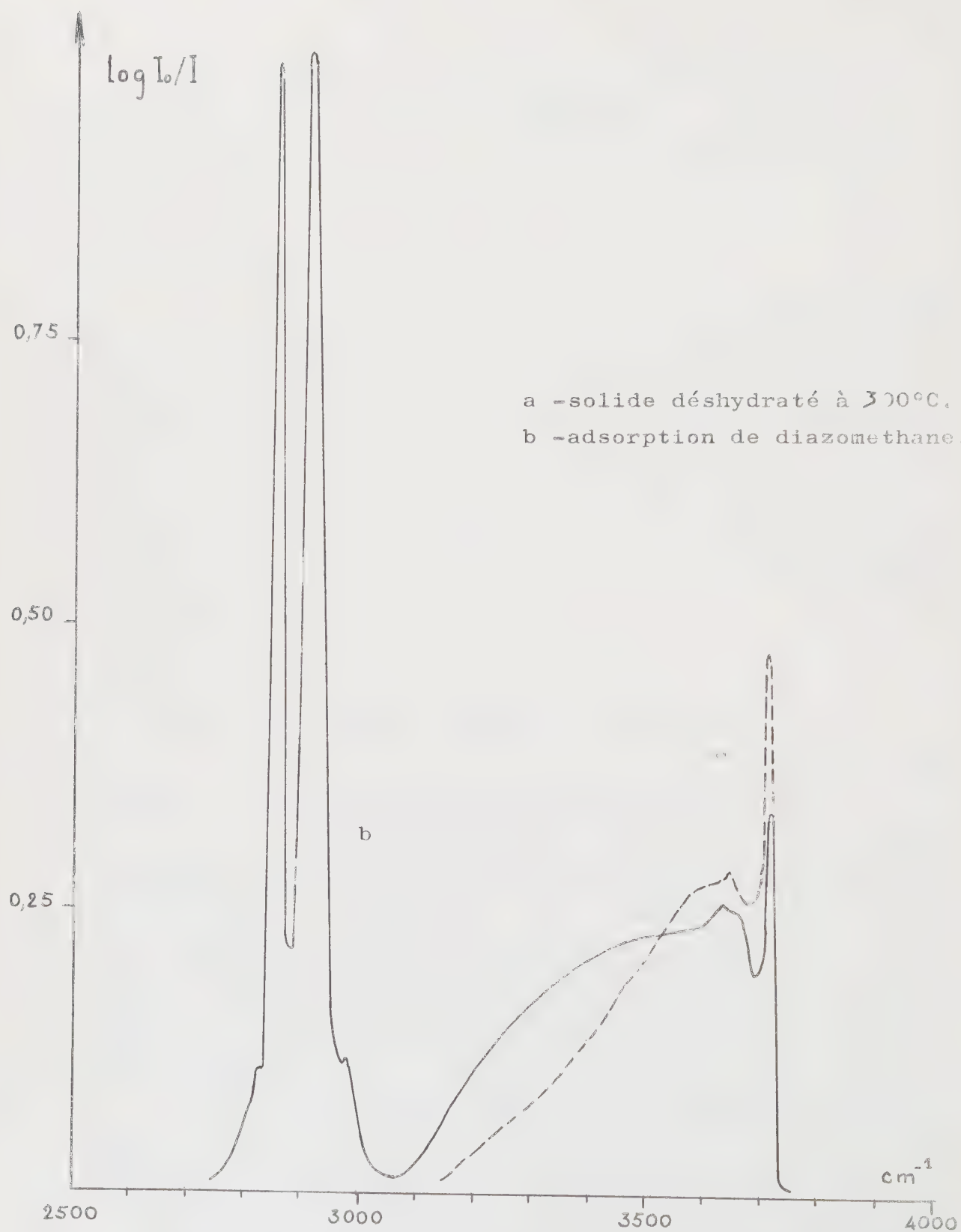


Figure 7 : Courbes d'absorption du diazométhane adsorbé sur l'aérosil Degussa.

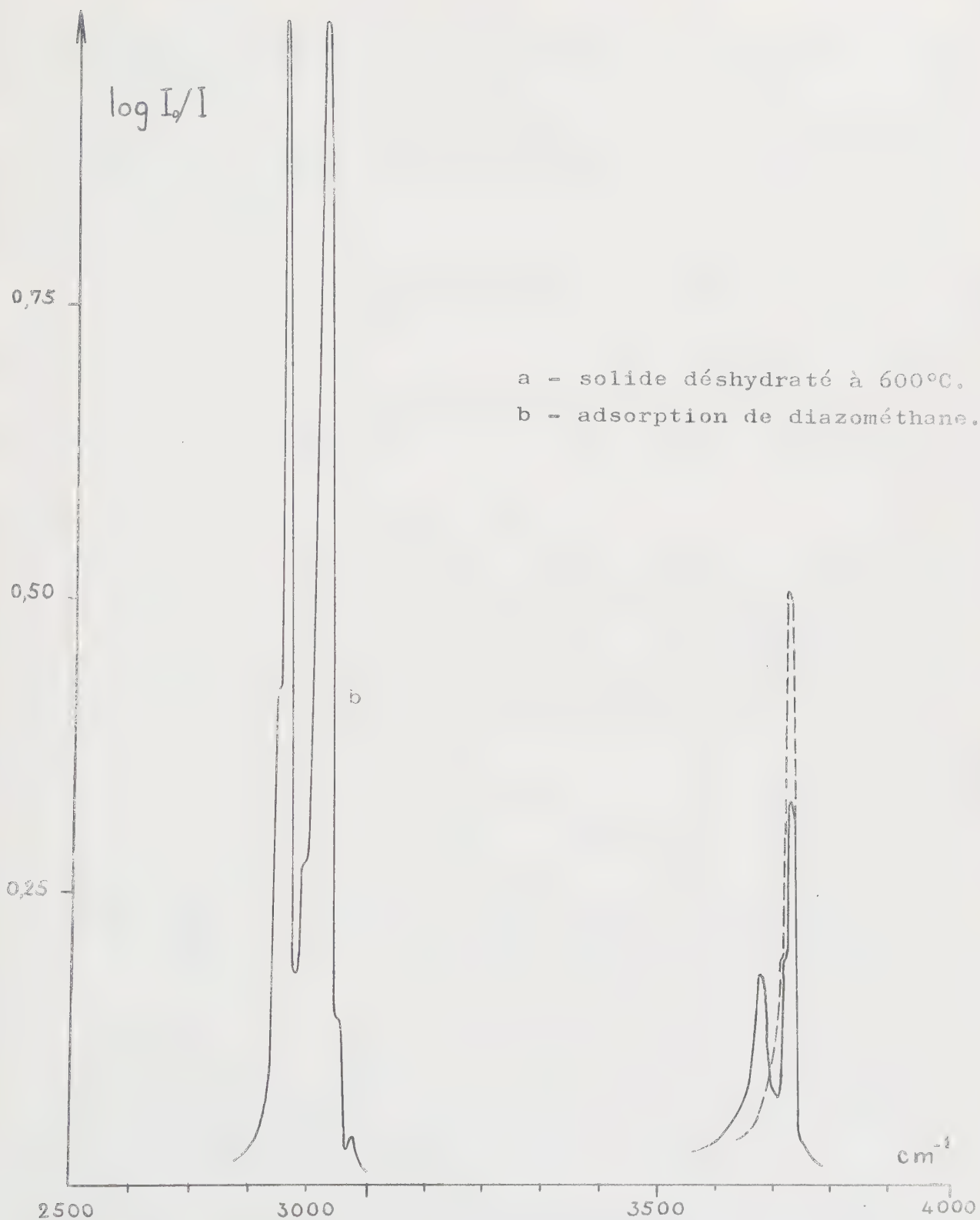


Figure 8 : Courbes d'absorption du diazométhane adsorbé sur l'Aérosil Degussa

zométhane évolue; les bandes à 2917 et 2853 cm^{-1} deviennent très intenses alors que les bandes à 2960 et 2885 cm^{-1} ne sont plus que des épaulements .

Ainsi qu'il a été déjà montré, un dépôt se forme à la surface de la pastille au cours des réactions successives . Ce produit a été caractérisé, par son spectre d'absorption, comme étant un polyméthylène .

En résumé, le diazométhane réagit en premier lieu avec les hydroxyles superficiels selon l'équation :

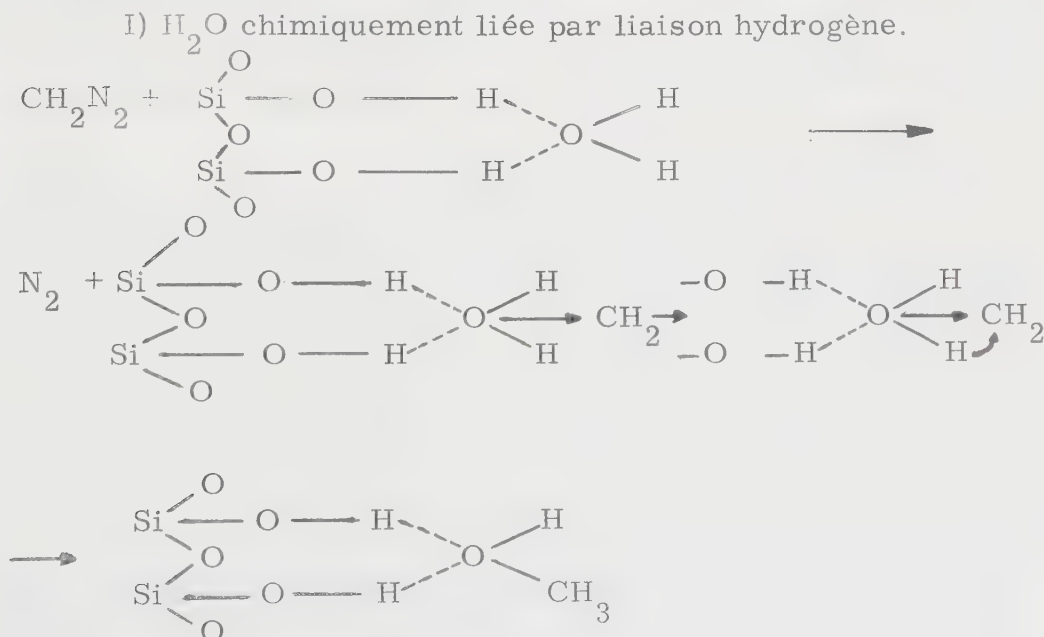


cette réaction ne concerne qu'une faible partie des $-\text{OH}$.

En second lieu, se produit une réaction de polymérisation du diazométhane .

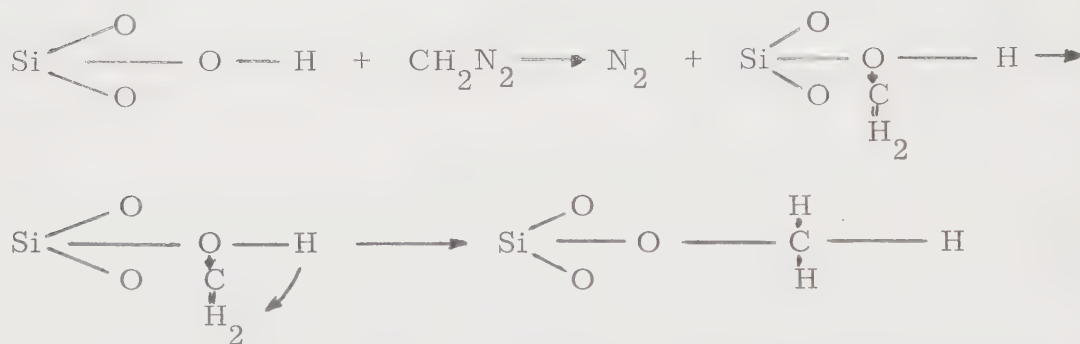
2°) Nature de la surface de l'Aérosil.

La réactivité de l'aérosil vis-à-vis de CH_2N_2 augmente lorsque la température de son traitement thermique préalable passe de 20 à 300°C . Cette constatation peut être expliquée par le fait que le diazométhane réagit non seulement avec les hydroxyles superficiels , mais aussi avec l'eau moléculaire chimiquement liée.



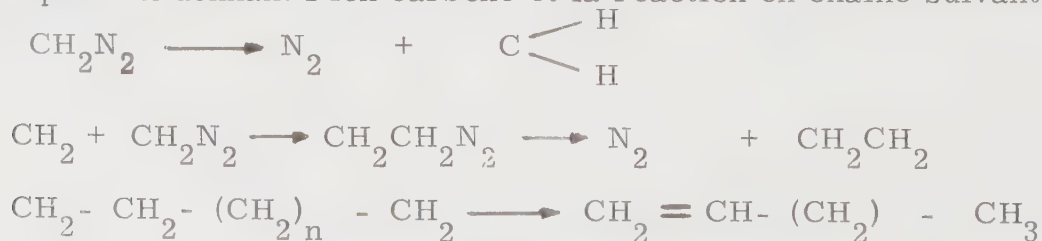
L'alcool méthylique moins fortement lié que l'eau se

2°) -OH isolés de la surface /



3°) Polymérisation du diazométhane .

Cette réaction se produit spontanément sous l'action de la lumière ; la molécule de diazométhane est peu stable, elle se décompose en donnant l'ion carbène et la réaction en chaîne suivante:



D'après BAWN et RHODES (86) KANTOR et OSTHOFF (85) la polymérisation du diazométhane présente tous les caractères d'une réaction ionique, pour laquelle des traces d'eau ou d'hydroxy-les sont des co-catalyseurs.

L'aérosil peut jouer le rôle de sensibilisateur dans cette réaction de la même manière que la poudre de cuivre, les sels cuivriques ou certains composés du bore .

Dans ce cas, la réaction d'initiation se fait par coordination, soit de l'atome d'azote terminal, soit de l'atome de C (86) avec un site accepteur d'électrons du sensibilisateur .

En résumé,

- entre 20 et 150°C, l'aérosil contient de l'eau de constitution sous forme d'hydroxyles et peut être sous forme d'eau chimiquement liée. Les réactions (1-2-3) ont lieu . Toutefois, la réaction (1) est prédominante et la réaction (2) est limitée par l'encombrement des molécules CH_3OH formées.

- lorsque le solide est traité à température plus élevée, il ne présente plus à sa surface que des hydroxyles. La réaction (2) a lieu, mais elle est limitée par l'inégalité de réactivité et d'accessibilité des hydroxyles . La réaction de polymérisation se produit simultanément et indépendamment .

ALUMINE δ .

Les spectres d'absorption infrarouge des espèces chimiques formées à la surface de l'alumine sont plus complexes (Figures 9 et 10).

En effet, nous observons non seulement des bandes d'absorption entre 3000 et 2800 cm^{-1} et à 1460 cm^{-1} , mais aussi à 2260, 1795, 1590 cm^{-1} .

Dans le domaine 3000-2800 cm^{-1} , il existe quatre bandes fines, intenses et bien définies à 2970, 2920 et 2850 cm^{-1} et des épaulements à 3007 et 2725 cm^{-1} .

Il semble intéressant de considérer, en premier lieu, le cas de l'alumine traitée à 900°C sous vide de 10^{-4} torr . En effet, le spectre initial montre qu'à cette température l'alumine ne contient plus d'hydroxyles superficiels puisqu'aucune bande n'est observée dans le domaine des vibrations de l'hydrogène. Le diazométhane, s'il réagit avec la surface, ne peut donc pas donner lieu à une réaction de méthylation .

Après adsorption du diazométhane et évacuation de la phase gazeuse, le spectre d'absorption infrarouge est enregistré. Dans le tableau suivant sont consignées les bandes observées .

Cm^{-1}	Intensité
3007	épaulement
2970	F
2920	F
2890	F
2850	F
2725	épaulement
2260	m
1795	m
1590	m
1460	m
1380	m
1290	f
1190	f
1155	f
1095	f

La désorption de l'échantillon sous vide et à température croissante apporte les modifications suivantes :

pour une température de désorption de 80°C environ, l'intensité de la bande à 1500 cm^{-1} augmente et celle de la bande à 1380 cm^{-1} diminue, alors que disparaît totalement la bande à 1795 cm^{-1} . Il faut atteindre une température de $160-180^{\circ}\text{C}$ pour que la bande à 2260 cm^{-1} disparaisse. Les autres bandes d'absorption I.R. ne subissent pas de modifications notables lorsque le solide est chauffé à température inférieure à 300°C .

En second lieu, considérons le cas de l'alumine traitée sous vide à 700°C et 500°C . L'action de CH_2N_2 se traduit par l'apparition dans le spectre d'absorption du solide de nouvelles bandes. Leur position et leur intensité sont comparables à celles observées dans le cas de l'alumine traitée à 900°C . Les seules différences sont :

- le déplacement vers 3560 cm^{-1} des bandes à 3790 et 3720 cm^{-1} dues aux hydroxyles du solide.
- la faible intensité de la bande à 1795 cm^{-1} .

Enfin, pour les aluminés traitées en dessous de 400°C , l'action de CH_2N_2 est caractérisée par l'apparition dans le spectre d'absorption du solide de toutes les bandes déjà définies, à l'exception de la bande à 1795 cm^{-1} .

Interprétation des résultats :

La présence d'une bande à 2260 cm^{-1} nous conduit à admettre que la molécule de diazométhane s'adsorbe sans dissociation à la surface de l'alumine.

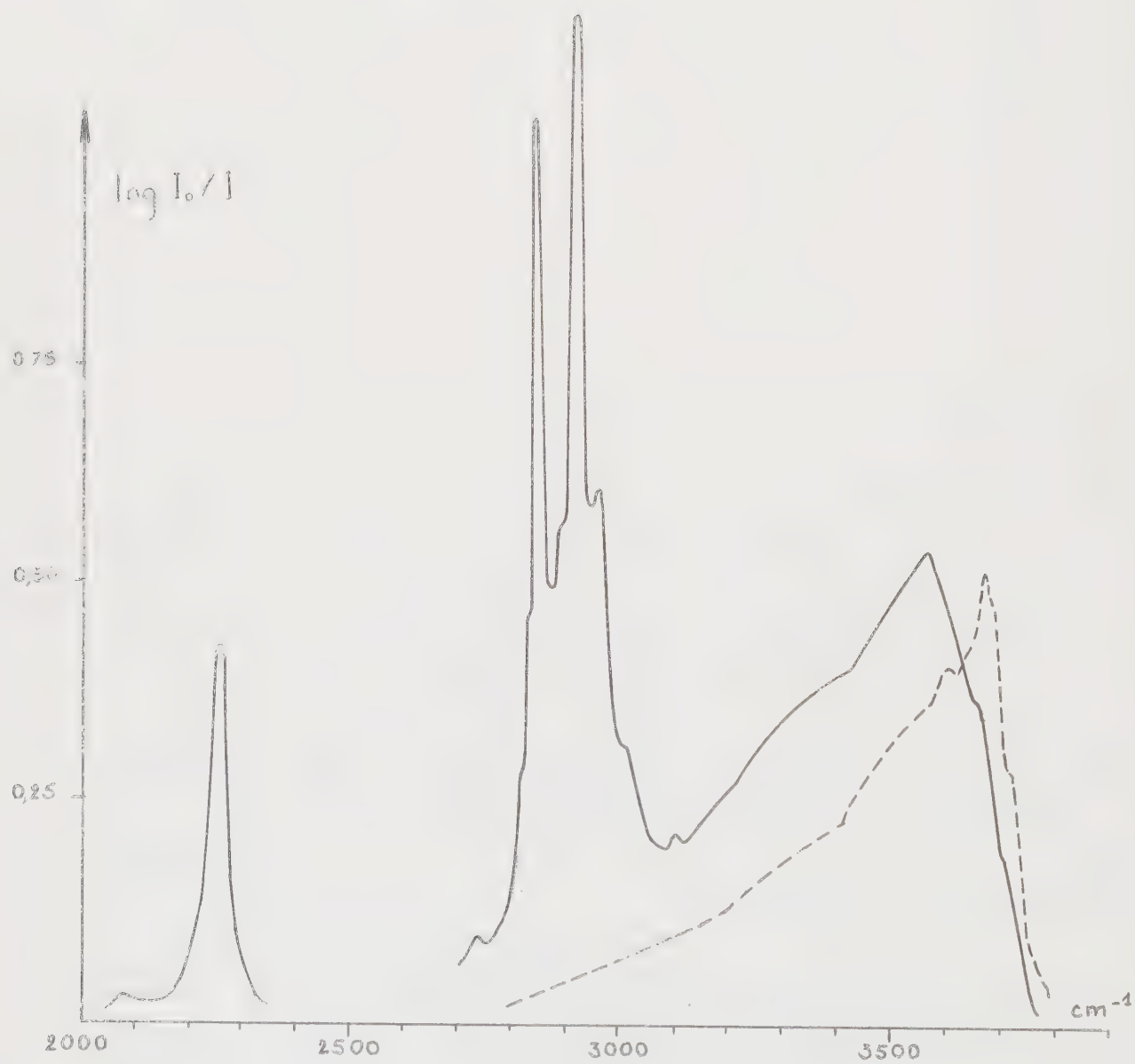


Figure 9 : Courbes d'absorption de CH_2N_2 adsorbé sur l'alumine déshydratée à 300°C.

a - solide déshydraté à 300°C.

b - adsorption de CH_2N_2 .

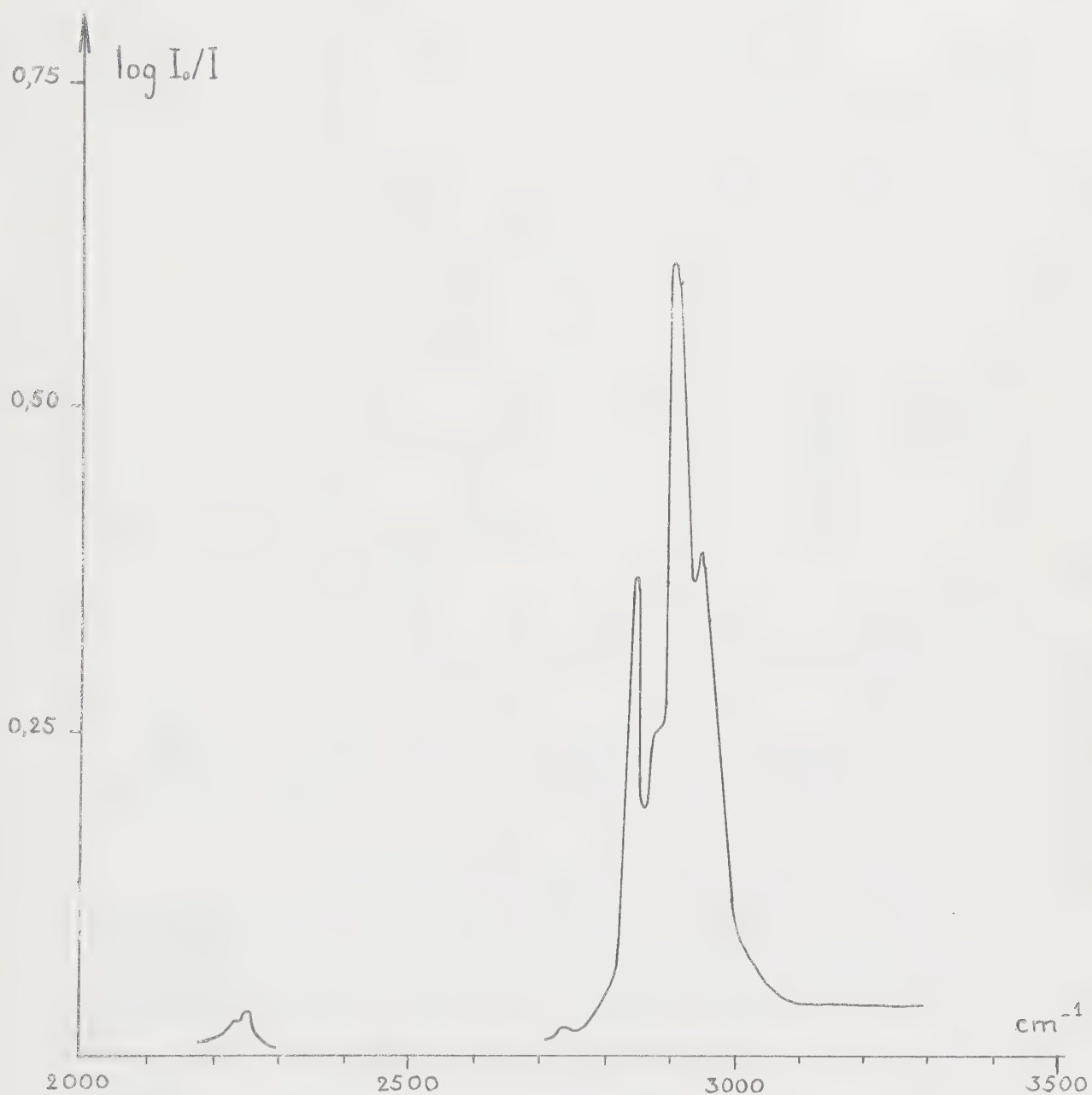


Figure IO : Courbes d'absorption du diazométhane adsorbé sur l'alumine δ déshydratée à 700°C.

Rappelons que le diazométhane est un hybride de résonance des deux structures électroniques suivantes :



Les distances C-N et N-N sont égales respectivement à 1,34 et 1,13 Å. Il est possible que l'adsorption mettant en jeu des liaisons de coordination, stabilise l'une ou l'autre forme.

Lorsque CH_2N_2 se fixe sur la surface, les vibrations ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 (voir tableau 7) subissent des modifications dans les nombres d'ondes :

		CH_2N_2 gazeux	CH_2N_2 adsorbé
1	CH	3075 cm^{-1}	2920 cm^{-1}
2	NN	2101 "	2260 "
3	CH_2	1415 "	1460 "
4	CN^2	1185 "	1095 "

Il semble donc que l'adsorption de CH_2N_2 sur la surface de l'alumine stabilise la structure (2), ce qui correspond effectivement :

- à un renforcement de la liaison N-N qui devient une liaison triple analogue à celle des sels de diazonium: $\Delta\nu = + 159 \text{ cm}^{-1}$
- à un affaiblissement des liaisons C-N $\Delta\nu = - 90 \text{ cm}^{-1}$
- et C-H $\Delta\nu = - 155 \text{ cm}^{-1}$

L'association CH_2N_2 - surface peut se faire par coordination, soit de l'atome de carbone, soit de l'atome d'azote, avec des sites électrophiles de la surface. La diminution importante du nombre d'onde de la vibration -CH nous semble être due à la coordination par l'atome de carbone, selon le schéma :



Cette combinaison est relativement stable puisque l'évacuation de l'échantillon sous vide de 10^{-4} torr doit être faite à 180°C pour que la bande caractéristique à 2260 cm^{-1} disparaisse des spectres.

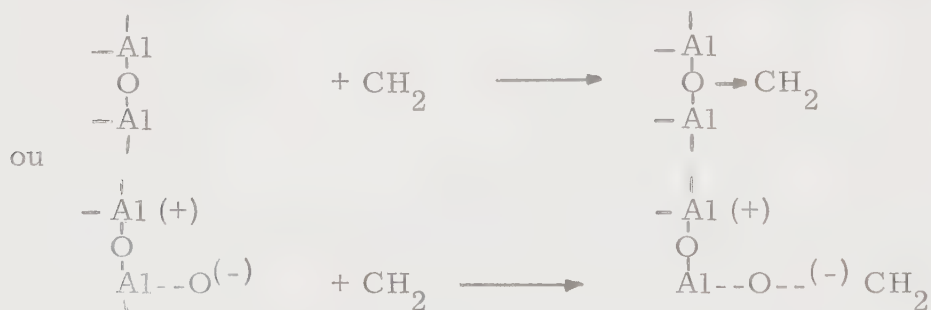
La présence des autres bandes d'absorption est attribuée à

la formation d'un polyméthylène. En effet, des adsorptions successives à pression croissante de diazométhane se traduisent par la disparition de la bande à 1795 cm^{-1} et par l'augmentation d'intensité des bandes dues aux vibrations de valence des $-\text{CH}$ à 2920 et 2850 cm^{-1} . L'intensité et la position de ces bandes ne subissent aucune modification lorsque l'échantillon est ensuite évacué à température inférieure à $300\text{-}400^\circ\text{C}$. La présence de la bande à 1795 cm^{-1} dans les spectres d'absorption des solides préalablement traités à haute température, nous permet de suggérer le mécanisme suivant pour la formation du polyméthylène.

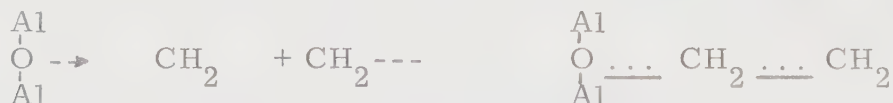
1°) Décomposition du diazométhane :



2°) Fixation des CH_2 à la surface des alumines par liaison de coordination avec des sites donneurs d'électrons de la surface :



3°) Croissance du polymère :



Ainsi, la bande à 1795 cm^{-1} que nous attribuons à la vibration de valence de la liaison de coordination $\text{O} \rightarrow \text{CH}_2$ ou $\text{O} \cdots \text{CH}_2$, disparaît-elle des spectres d'absorption infrarouge, lorsque le solide est soumis à des adsorptions successives de CH_2N_2 . La bande à 1590 cm^{-1} est attribuée à la liaison $\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2$.

Le déplacement des bandes d'absorption dues aux hydroxyles superficiels du solide met en évidence une réaction entre les hydroxyles et le diazométhane. Cette réaction n'est cependant pas complète puisque les adsorptions successives de CH_2N_2 n'entraînent qu'une faible diminution de l'intensité des bandes. Nous remarquons que les hydroxyles libres les plus réactifs sont ceux qui vibrent à

plus haute fréquence .

Le polyméthylène préparé et isolé est identique à celui obtenu en présence d'aérosil .

SILICE-ALUMINE.

La silice-alumine se comporte vis-à-vis de CH_2N_2 comme l'alumine. Les spectres d'absorption des espèces superficielles formées se composent en effet des mêmes bandes . Malgré les mauvaises conditions d'étude, la silice - alumine est peu transparente au rayonnement infrarouge, nous constatons :

que la bande fine due aux hydroxyles du solide est affectée par l'adsorption de CH_2N_2 ,

que les bandes d'absorption attribuées aux vibrations de valence des $-\text{CH}$ apparaissent à $3007\text{-}2970\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ avec une faible intensité, à 2926 et 2853 cm^{-1} avec une forte intensité .

que la vibration de la liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ donne lieu à une absorption à 2260 cm^{-1} . Nous observons aussi les bandes déjà signalées dans le cas de l'alumine à 1590 , 1460 et 1380 cm^{-1} .

E. CONCLUSIONS.

De l'ensemble de ces données, nous pouvons conclure que la réaction de méthylation par le diazométhane ne permet pas le dosage des groupes hydroxyles superficiels des solides divisés. En effet, le diazométhane est peu actif vis-à-vis des hydroxyles et il conduit à la formation de polymère de type polyméthylène . Cependant le comportement différent des trois solides étudiés nous a permis de montrer le rôle joué par les sites acides de l'alumine et de la silice-alumine dans l'adsorption sans dissociation de CH_2N_2 et par les sites donneurs d'électrons de ces mêmes solides dans la réaction de polymérisation de CH_2N_2 .

CHAPITRE III

ACIDITE DES ALUMINES

De nombreuses méthodes sont utilisées pour déterminer l'acidité superficielle et la nature des sites acides d'un catalyseur afin d'expliquer son activité dans les réactions de catalyse acide.

Citons les méthodes de dosages en milieu aqueux (95 à 98) et non aqueux (99 à 108) et la chimisorption de gaz à caractère basique, tels que l'ammoniac (1-97-109 à 112), la pyridine, (112 à 114), les amines (115-116) la benzaldéhyde (117) et H_2S (118)

Ces techniques donnent des résultats souvent différents et parfois contradictoires, mais permettent cependant d'étudier l'évolution de l'acidité d'un solide en fonction de l'état d'hydratation de sa surface.

En raison du choix de la réaction utilisée comme test catalytique, l'acidité superficielle des alumines γ , η et δ est déterminée par chimisorption de l'ammoniac. Nous avons accès, par chimisorption d'ammoniac, non seulement à l'acidité totale du solide, mais aussi à la distribution des forces acides. En effet, WEBB (97) a montré que la température de désorption de l'ammoniac augmente lorsque croît la force de l'acidité. Enfin, PICHAT, en étudiant les phases adsorbées par spectroscopie I. R. a différencié l'acidité protonique et l'acidité de LEWIS (119)

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Nous avons déterminé gravimétriquement les quantités d'ammoniac chimisorbé à l'aide d'une balance de McBain qui permet de traiter au préalable l'échantillon à la température désirée sous vide de 10^{-4} torr/

Les adsorptions d'ammoniac se font à $0^\circ C$ sous une pression de 300 torrs, les désorptions à 0° , 25° , 180° , 250° , 300° et $400^\circ C$.

II. RESULTATS.

Nous désignerons par les termes :
" acidité totale " l'acidité mesurée par le nombre de molécules d'ammoniac chimisorbé à $25^\circ C$.

a ₁	les sites acides retenant l'ammoniac entre 25 et 180°C.
a ₂	" " " " " 180 " 250°C.
a ₃	" " " " " 250 " 300°C.
a ₄	" " " " " 300 " 400°C.
a ₅	" " " " " au-dessus de 400°C.

Les figures 11, 12 et 13 représentent les distributions de ces sites pour les trois aluminés .

ALUMINE γ .

L'acidité totale est maximale pour une température de déshydratation de 600°C environ. Les sites a₁ représentent 60 à 80 % de la totalité des sites acides et sont en plus grand nombre pour une température de déshydratation de 300°C. Les acidités fortes - a₄ et a₅ - se développent au cours de la déshydratation du solide .

ALUMINE η .

L'acidité totale est plus élevée que celle de l'alumine γ et passe par un maximum pour la température de déshydratation de 600°C. La distribution des sites a₅ est maximale pour cette même température, celle des sites a₂, a₃, et a₄ pour une température de 500-550°C.

ALUMINE δ .

Cette alumine possède la plus grande acidité totale, mais cette acidité est faible . Le nombre de sites a₁ et a₂ varie peu en fonction de la température du traitement thermique alors que le nombre de sites a₃ croît jusqu'à 600°C, et décroît ensuite plus lentement que pour les deux autres aluminés.

III. DISCUSSION DES RESULTATS.

-La surface des aluminés possède un nombre de sites acides comparable à celui des silices-aluminés (la silice-alumine Ketjen 13 % retient 1,92 molécules de NH₃ par 100 Å à 0°C (65) et la force de ces sites acides se distribue, comme pour la silice-alumine, entre sites acides forts et sites acides faibles. L'alumine δ fait exception, aussi bien par la valeur élevée de son acidité totale que par sa faible teneur en sites acides forts .

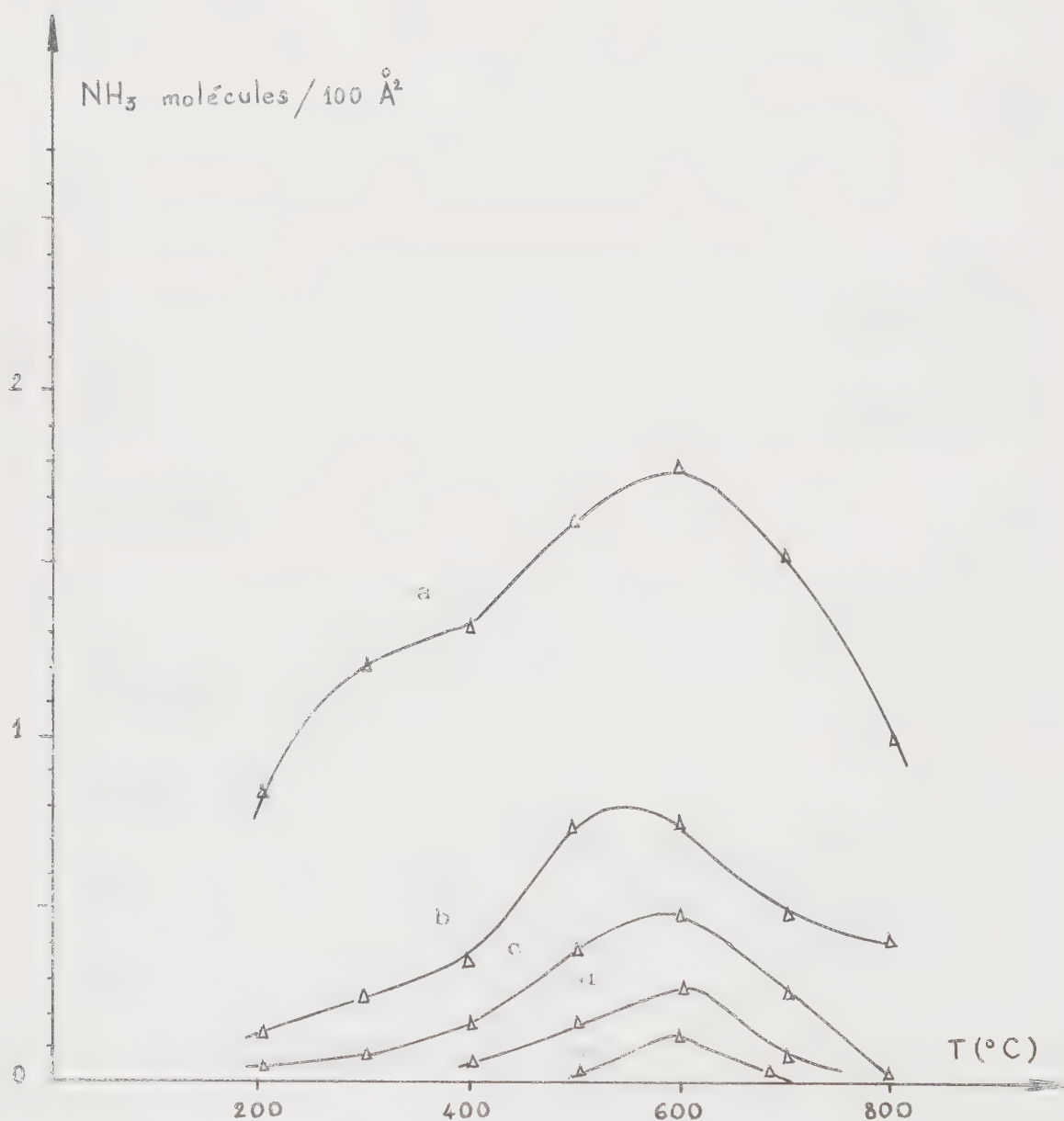


Figure 11 : Chimisorption de l'ammoniac sur l'alumine γ ,

a - à 0°C

d- à 300°C

b - à 180°C

e - à 400°C

c - à 250°C

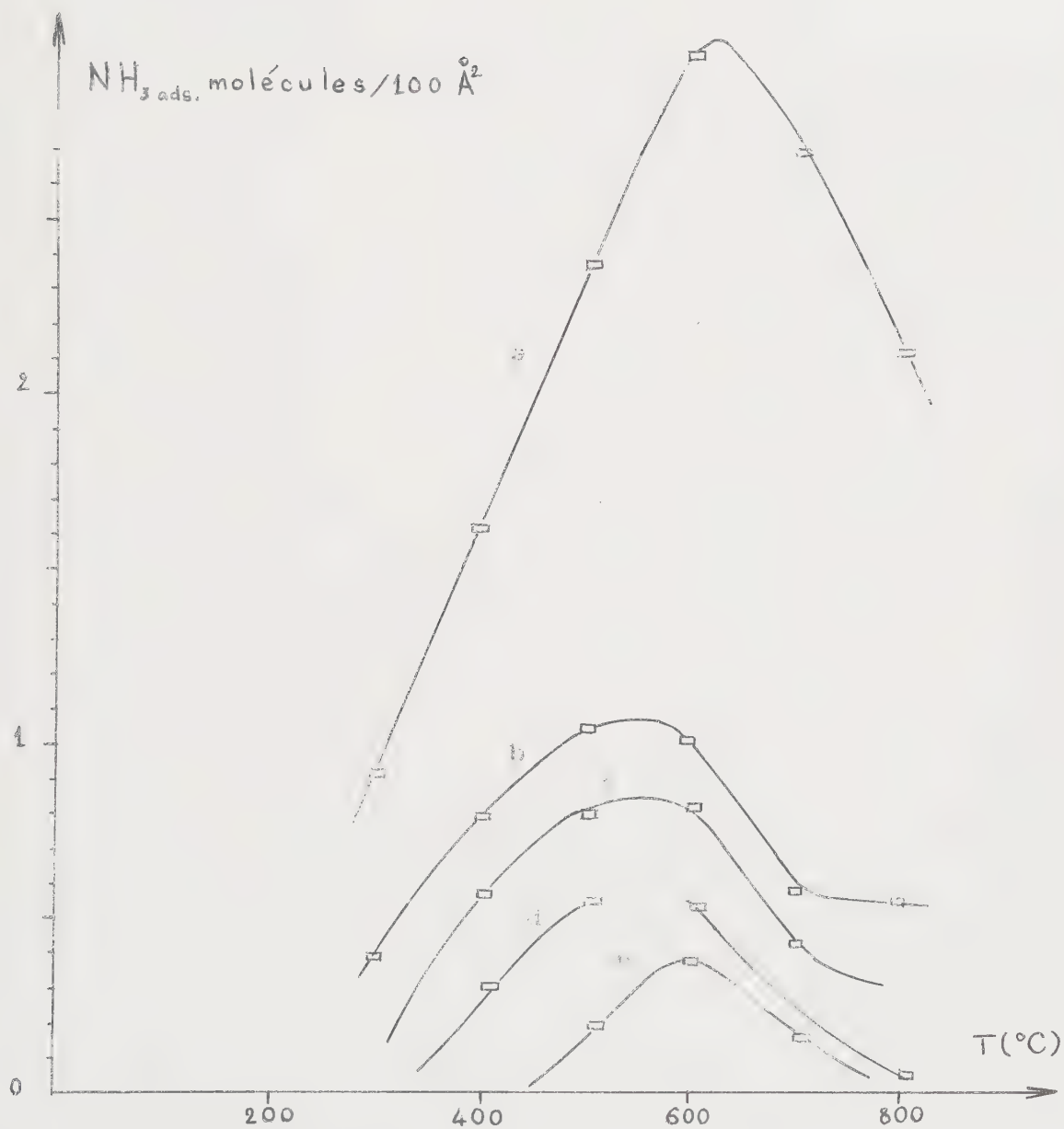


Figure 12 : Chimisorption de l'ammoniac sur l'alumine γ ,

a - à 0°C	d - à 300°C
b - à 180°C	e - à 400°C
c - à 250°C	



Figure 14 : Evolution des acidités de l'alumine S en fonction de la teneur en eau.

a - acidité totale

b - acidité déterminée par chimisorption de NH_3 à 180°C

c - " " " " à 250°C

La figure 14 représente les variations du nombre de sites a_1 , a_2 et a_3 de l'alumine δ en fonction de sa teneur en eau . Le nombre des sites a_1 et celui des sites a_2 reste constant au cours de la déshydratation, le nombre de sites a_3 augmente considérablement quand la teneur en eau devient inférieure à 4,0 molécules par 100 Å².

L'acidité faible de l'alumine δ est donc une propriété indépendante de l'état d'hydratation de sa surface. Son activité forte se développe quand diminue le nombre d'hydroxyles superficiels .

Les mêmes observations sont faites pour les aluminés γ et η , dans le domaine de leur stabilité structurale. Les acidités développées durant la déshydratation sont plus fortes que dans le cas de l'alumine δ .

- Comparaison des trois aluminés .

L'acidité totale augmente lorsque croît le degré d'organisation de l'alumine ; ainsi le nombre de sites acides de l'alumine η est supérieur à celui de l'alumine γ , mais inférieur à celui de l'alumine δ .

CHAPITRE IV

POLYMERISATION DE L'OXYDE D'ETHYLENE

I. INTRODUCTION.

La réaction de polymérisation de l'oxyde d'éthylène a été observée pour la première fois par WURTZ (120) en 1863 . L'importance industrielle des polyéthylènes glycols a suscité depuis, de nombreuses études concernant le mécanisme réactionnel et, par là même, les initiateurs et catalyseurs de la réaction . Une revue très complète de ces études a été faite par FURUKAWA (121) et par EASTHAM (122).

Industriellement, les polyéthylènes glycols sont préparés par chauffage du monomère C_2H_4O , en présence d'alcool ou de glycol. La réaction relativement lente peut être accélérée par l'addition de nombreux catalyseurs aussi bien acides que basiques . Citons les hydroxydes et oxydes des métaux du deuxième groupe (123) les acides HIO_3 et $HClO_4$ (124) BF_3 (122) les alcoyles et alcoolates métalliques (125).

Trois mécanismes peuvent être considérés :

- mécanisme anionique. La réaction est induite par des bases . Les polymères obtenus ont des poids moléculaires peu élevés et leurs groupements fonctionnels terminaux sont des hydroxyles .
- mécanisme cationique. La réaction est initiée par des acides protoniques ou de LEWIS en présence de co-catalyseurs. Le degré de polymérisation, peu élevé, varie selon le catalyseur utilisé . Le dioxane, dimère de C_2H_4O , se forme simultanément.
- mécanisme anionique par coordination. La polymérisation est induite par un catalyseur possédant des sites accepteurs d'électrons. Les polymères obtenus ont des poids moléculaires élevés et leurs propriétés dépendent du catalyseur.

Il est très rare que la polymérisation de C_2H_4O soit du type radicalaire . KRYLOV (123), KAMBARA (126) KAZANSKY (127) et BANDIERA (65) constatent que la surface de certains solides initie la polymérisation de C_2H_4O gazeux . Cette réaction qui se produit à l'interface solide-gaz appartient au type des réactions anioniques par

coordination . La molécule de C_2H_4O se lie à la surface du catalyseur par l'intermédiaire du doublet électronique de l'oxygène du cycle . Cette coordination a pour effet d'activer le monomère, d'orienter la molécule et éventuellement de donner lieu à une polymérisation stéréospécifique dans le cas où le monomère est l'oxyde de propylène.

KRYLOV et SINIAK ont étudié systématiquement différents groupes de catalyseurs : oxydes, hydroxyles, et carbonates alcalino-terreux , hydrates d'oxydes métalliques, silices-alumines et alumines . Le dernier groupe s'est révélé être le moins actif.

MOYENS D'ETUDE DE LA REACTION DE POLYMERISATION.

L'étude qualitative de la réaction est faite par spectroscopie infrarouge, l'étude cinétique par gravimétrie .

II. ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE.

A. Techniques expérimentales .

Les échantillons sont des pastilles obtenues par compression de la poudre d'alumine δ sous une pression de 6300 kgf./cm^2 . Comme lors de l'étude de l'adsorption de diazométhane, les échantillons sont placés dans des cellules permettant les traitements préalables, les absorptions de gaz et l'enregistrement des spectres .

Le traitement du catalyseur consiste en une calcination sous une pression de 10^{-4} Torr à différentes températures .

Les polymérisations se font à température ambiante . Une pression déterminée de C_2H_4O est introduite dans la cellule et laissée en contact avec le solide . Les spectres sont enregistrés à intervalles réguliers de temps . L' échantillon est ensuite évacué à température ambiante avant enregistrement du dernier spectre .

Dans le but de caractériser les sites actifs de la polymérisation, trois solides à teneur en hydroxyles et acidité différentes sont étudiés, ce sont l'aérosil Degussa, l'alumine δ et la silice-alumine Ketjen .

B. RESULTATS .

- Description des spectres I. R.

Dans le spectre de l'oxyde d'éthylène gazeux, deux groupes de bandes sont caractéristiques du cycle (129-130) :

- les bandes d'adsorption dues aux vibrations du cycle à 1272, 863, et 811 cm^{-1}
- les bandes d'adsorption dues aux vibrations de valence des -CH liés au cycle à 3065, 3006 et 2930 cm^{-1} .

TABLEAU 8

C ₂ H ₄ O gaz	Polym. sur silice-alumine phase ads. polymère		Polym. sur alumine phase ads. polymère		Attribution
CH ₂ valence $\left\{ \begin{array}{l} 3090 \text{ cm}^{-1} \\ 3065 \\ 3022 \\ 3006 \\ 2930 \end{array} \right.$	2960 cm ⁻¹		2960 cm ⁻¹	2950 cm ⁻¹	CH ₂ valence
	2920	2940 cm ⁻¹	2920		
	2873	2868	2870	2870	
			2720 f	2720 f	
	1735 f	1735 f	1730 f	1730 f	C=O valence
	1630	1630	1576 f	1630 f	C=C valence
(CH ₂) déformation $\left\{ \begin{array}{l} 1495 \text{ cm}^{-1} \\ 1455 \end{array} \right.$	1450	1470	1465	1465	(CH ₂) ₂ déformation
		1455	1455	1455	" "
				1415	" "
	1345	1375	1378	1358	
		1350	1355	1345	(CH ₂) ₂ balancement
		1323	1320	1320	
pulsation noyau $\left\{ \begin{array}{l} 1283 \\ 1272 \\ 1260 \end{array} \right.$		1290	1290	1280	
				1242	(CH ₂) ₂ torsion
(CH ₂) torsion 1160		1244	1248	1235	" "
		1140	1145	1145	" "
(CH ₂) balancement 1120		1112	1114	1114	C-C valence
		1100		1100	
		1060		1060	C-O-C valence
déformation noyau 870		945		945	(CH ₂) ₂ rotation
		840		840	
(CH ₂) rotation 807					

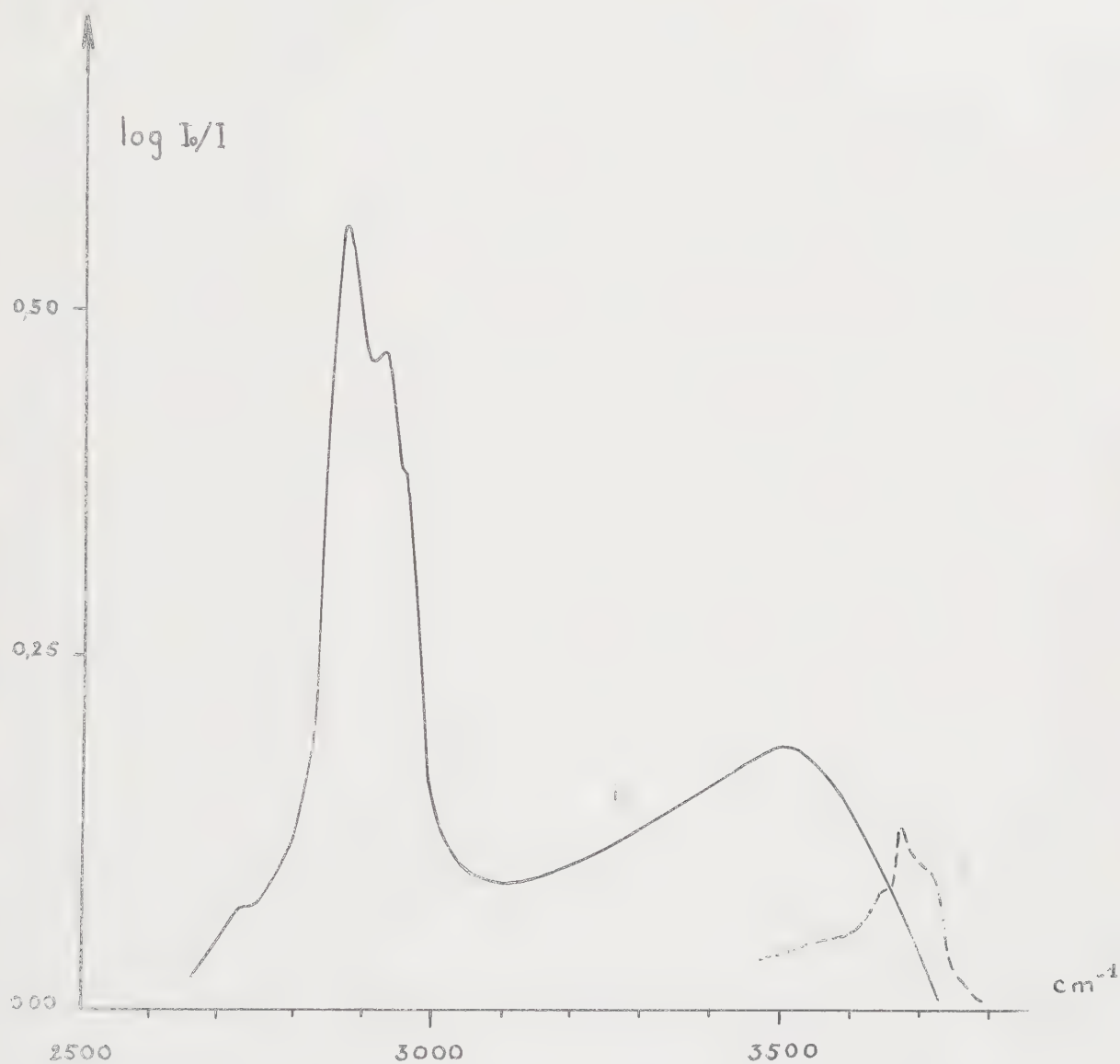


Figure 15 : Courbes d'absorption de l'oxyde d'éthylène polymérisé sur l'alumine δ .

a - solide déshydraté à 400°C.

b - polymérisation de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

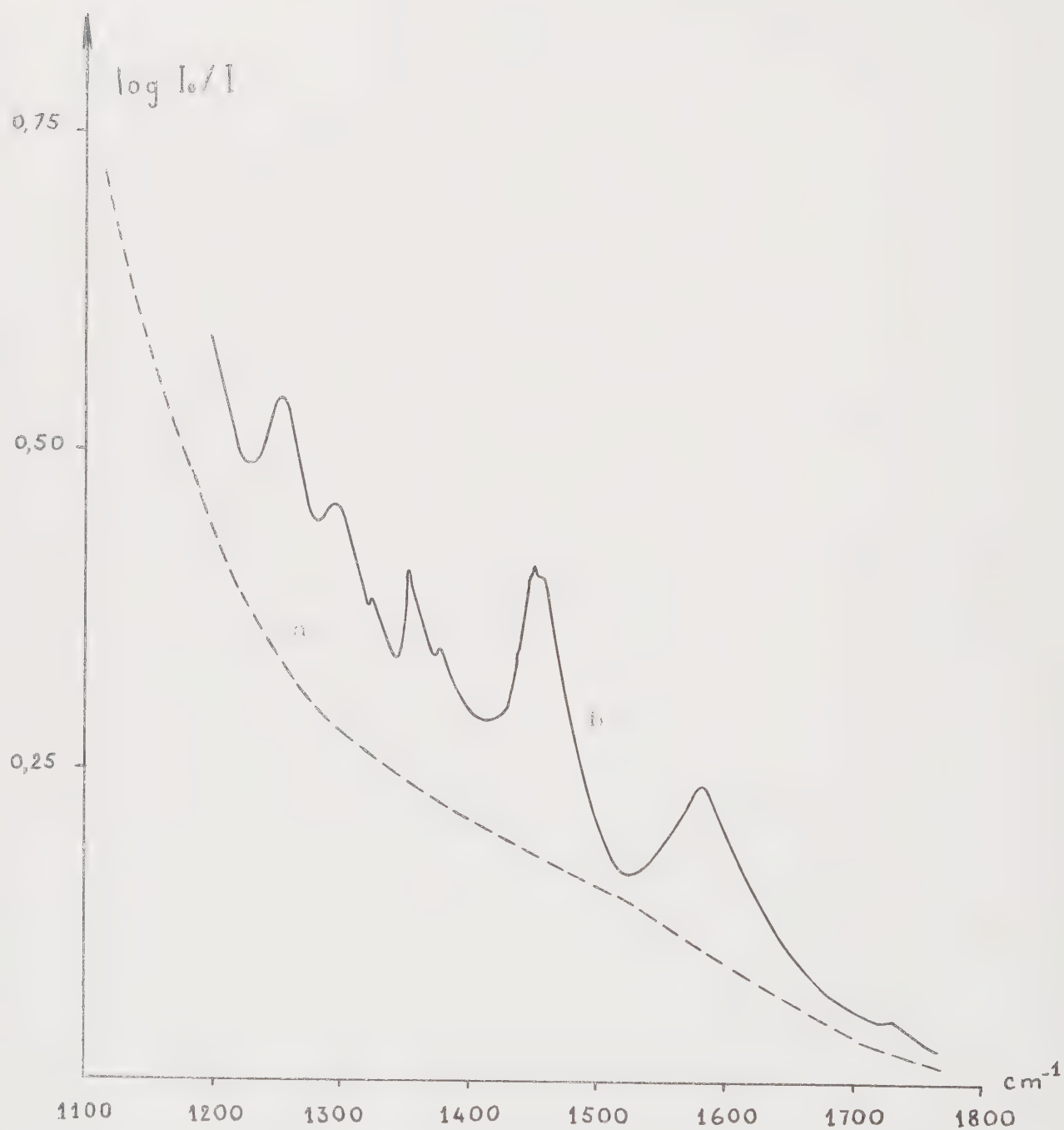


Figure 15 : Courbes d'absorption de C_2H_4O polymérisé sur l'alumine δ .

a - solide déshydraté à $400^\circ C$.

b - polymérisation de C_2H_4O .

Les spectres d'absorption des espèces adsorbées sur les solides ne présentent en aucun cas ces bandes ; les bandes de vibration de valence des $-CH$ se déplacent vers 2850 et 2920 cm^{-1} , et nous observons deux bandes d'absorption intenses, caractéristiques de l'enchaînement linéaire $-C-O-C-$ à 1100 et 1060 cm^{-1} . Une interaction entre l'espèce adsorbée et les hydroxyles superficiels du solide se traduit par la diminution d'intensité des bandes dues aux OH à 3790 - 3720 et 3670 cm^{-1} .

Si les intensités des bandes d'absorption du polymère formé sont différentes selon le solide considéré, leurs positions sont identiques. Dans le tableau 8 sont consignées les bandes observées et leurs attributions.

EVOLUTION DES SPECTRES AU COURS DE LA POLYMERISATION.

Au cours du temps, nous ne constatons pas, à l'opposé de MARKOVA (128), de déplacement de bandes dans le spectre de l'espèce adsorbée.

Les bandes à 1100 et 1060 cm^{-1} sont observées dès le premier enregistrement du spectre, c'est-à-dire cinq minutes après l'introduction du monomère dans la cellule. L'intensité des bandes augmente en fonction du taux de réaction.

INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLIDE.

- Alumine δ . (figure 15)

L'alumine δ est le solide le plus transparent au rayonnement infrarouge, en particulier dans le domaine 1000 - 1200 cm^{-1} où se trouvent les bandes d'absorption dues aux vibrations de valence de l'enchaînement $-C-O-C-$. Les bandes à 1660 et 1735 cm^{-1} sont peu intenses.

Il n'est pas possible de tirer de ces spectres des renseignements quantitatifs concernant l'influence du degré de déshydratation du solide sur la vitesse et le rendement de la réaction de polymérisation. Cependant, nous constatons que, pour une même pression de monomère et un même temps de contact, les échantillons les plus actifs sont ceux qui ont été calcinés à plus haute température.

- Silice-alumine (figure 16)

La faible transparence de la silice-alumine ne permet pas d'observer les bandes à 1100 et 1060 cm^{-1} . La seule différence avec les spectres de l'espèce adsorbée à la surface de l'alumine est

l'intensité nettement plus forte des bandes 1660 et 1735 cm^{-1} .

Pour une même pression de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ et même temps de contact, l'échantillon le plus actif est celui qui a été calciné à 500°C.

- Silice.

Bien que présentant une forte densité en hydroxyles superficiels, la silice ne catalyse pas la polymérisation de l'oxyde d'éthylène. Après action de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ pendant 68 heures et évacuation de la phase gazeuse, aucune nouvelle bande n'apparaît dans le spectre de l'échantillon traité à 200°C : Sur les échantillons traités à 400 et 600°C, nous observons une très faible adsorption de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ qui se traduit par l'apparition dans le spectre d'absorption infrarouge de bandes de faible intensité à 2960, 2920, 2870, 1460 et 1240 cm^{-1} .

Les hydroxyles superficiels ne semblent donc pas intervenir dans les réactions d'initiation et de propagation de la polymérisation de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

Silice-alumine dont l'acidité a été masquée par adsorption d'ammoniac.

Deux échantillons de silice-alumine, chauffés à 400 et 700°C sous vide de 10^{-4} torr sont traités par NH_3 , à 180°C, sous une pression de 30,0 torrs. Après désorption de NH_3 à 180°C, une introduction de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ est faite à température ambiante et dans les mêmes conditions que précédemment. De très faibles bandes dues aux vibrations de valence des -CH apparaissent à 2920 et 2870 cm^{-1} et la bande due aux hydroxyles du solide diminue d'intensité.

La chimisorption de NH_3 à 180°C a pour effet de neutraliser les sites acides de la surface. Puisque cette chimisorption est responsable de l'empoisonnement de la surface, il est possible de définir les sites actifs dans la polymérisation comme étant des sites acides.

- Silice activée par une adsorption préalable de BF_3 .

Trois échantillons chauffés à 200, 400 et 600°C sont traités par BF_3 à température ambiante sous une pression de 200 torrs. Après évacuation de BF_3 , les spectres d'absorption infrarouge des échantillons contiennent les bandes caractéristiques de BF_3 adsorbé sur silice (140). L'introduction de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ se fait comme précédemment sur les échantillons ainsi traités. Il apparaît alors des bandes intenses d'adsorption à 2960, 2920, 2870 et 1470 cm^{-1} et des bandes peu intenses à 1740 et 1630 cm^{-1} . La bande due aux groupes hydroxyles du solide qui a été modifiée par l'adsorption de BF_3 diminue d'intensité.

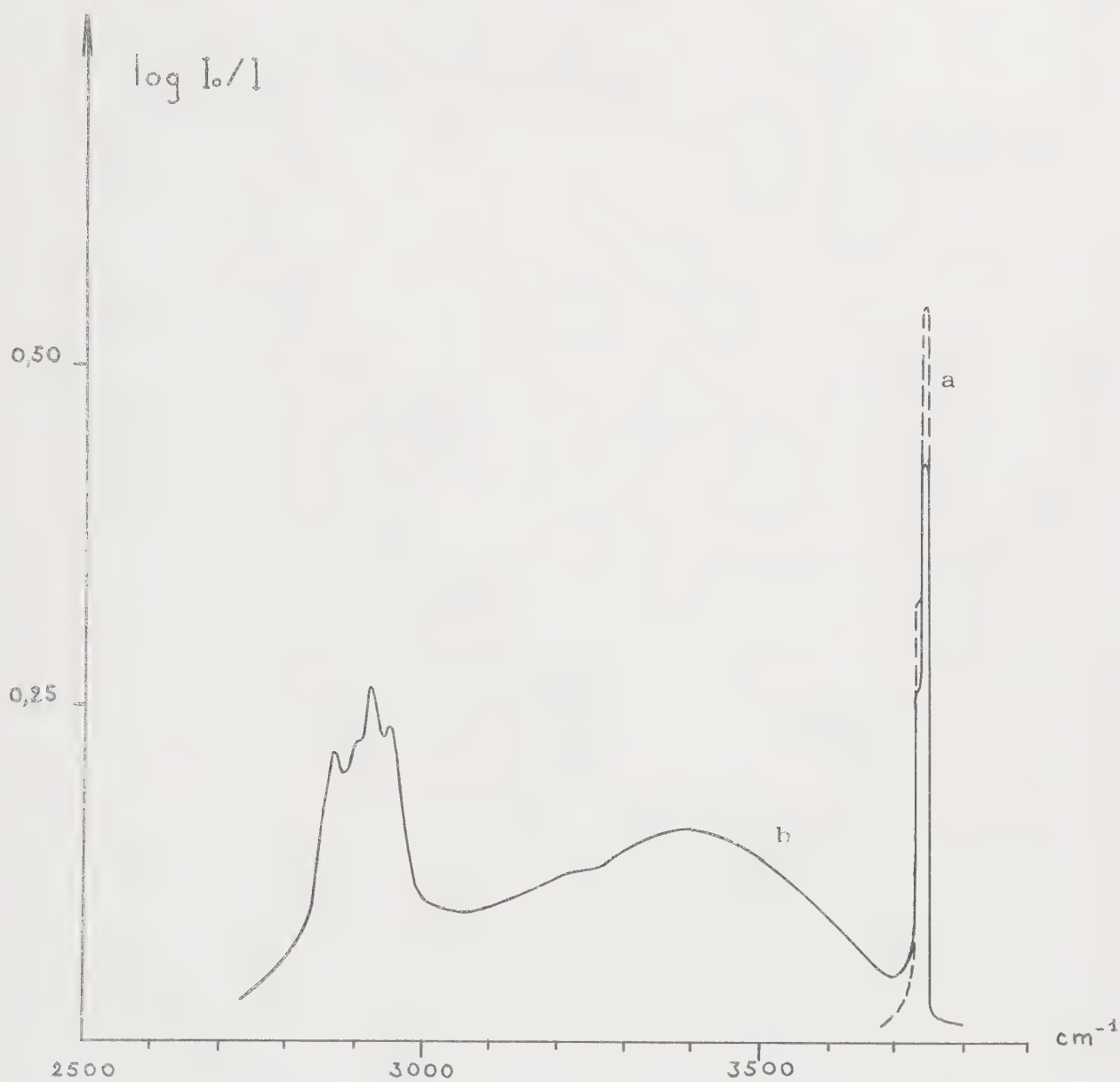


Figure I6 : Courbes d'absorption de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ polymérisé sur la silice-alumine Ketjen.

a - solide déshydraté à 500°C .

b - polymérisation de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

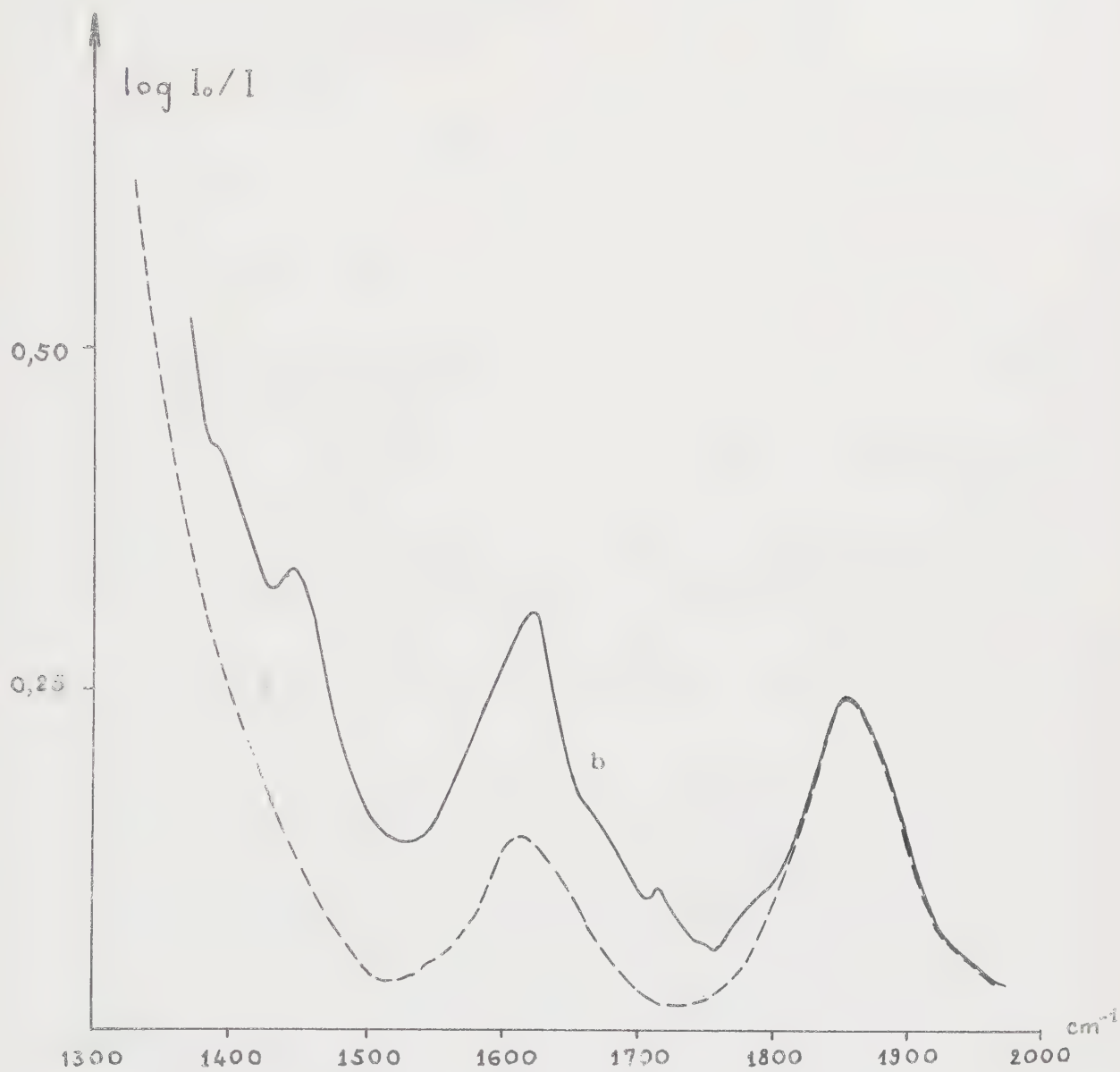


Figure 16 : Courbes d'absorption de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ polymérisé sur la silice-alumine Ketjen.

a - solide déshydraté à 500°C .

b - polymérisation de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

Il est bien connu que BF_3 attaque les hydroxyles superficiels selon le schéma :



l'activité de la silice est alors attribuée à la présence de ces protons.

Isolement de l'espèce superficielle formée .

Afin d'extraire le polymère formé, les échantillons sont lavés par différents solvants organiques : dichloréthane, benzène, acétone, alcool méthylique . Les filtrats obtenus sont évaporés sur des disques de NaCl pour l'enregistrement des spectres .

Pour un même solide, le polymère présente le même spectre quel que soit le solvant utilisé .

Les spectres d'absorption IR des polymères extraits sont mieux résolus que ceux des espèces adsorbées puisque l'absorption propre du solide n'intervient pas ; cependant, les positions des bandes sont identiques (Tableau 8 et figures 17 a et 17 b).

Ces spectres nous permettent de caractériser l'espèce formée comme étant un polyéthylène glycol (131) dont l'enchaînement structural est :



Nous observons de légères différences dans les spectres selon que le polymère est obtenu sur l'alumine ou sur la silice-alumine . Ainsi, le spectre d'absorption du polymère obtenu sur l'alumine présente à 1735-1660 et 3400 cm^{-1} des bandes de plus faible intensité que celui du polymère obtenu sur silice-alumine, et on observe un dédoublement des bandes à 1345 et 945 cm^{-1} .

La différence d'intensité est attribuée à une différence de concentration des groupements terminaux des polymères. Le polymère obtenu sur l'alumine aurait un degré de polymérisation supérieur à celui obtenu sur la silice-alumine.

Le dédoublement des bandes 1345 et 945 cm^{-1} est provoqué par une régularité structurale du polymère . Il semble donc que le solide ait une influence sur l'orientation des molécules de monomère au cours de l'étape initiale de la polymérisation. L'alumine plus organisée que la silice-alumine permet d'obtenir un polymère dont l'enchaînement structural est plus régulier.

Cependant les polymères obtenus sur les aluminas γ , η et δ dont les degrés d'organisation sont différents, ont les mêmes spectres d'absorption infrarouge.

C. CONCLUSIONS.

1. Composition du polymère .

Il a le même enchainement structural que le polyéthylène glycol :



2. Ouverture du cycle .

L'adsorption de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ sur certains sites de la surface est très rapide, elle implique l'ouverture instantanée du cycle.

si l'oxyde d'éthylène s'adsorbe sur d'autres sites de la surface sans ouverture du cycle, cette adsorption ne met pas en jeu de liaisons fortes entre le monomère et la surface ; en effet, lorsque le monomère est en contact avec le solide, nous observons uniquement les bandes dues au monomère gazeux et à l'enchainement polymérique, lorsque le monomère est évacué, seules subsistent les bandes dues au polymère .

3. Influence de la nature du solide sur la réaction de polymérisation.

a) Hydroxyles superficiels .

Ils ne semblent pas intervenir dans les réactions d'initiation et de propagation: l'alumine complètement déshydratée est active alors que la silice riche en hydroxyles superficiels est inactive.

L'interaction avec les hydroxyles de surface, mise en évidence par la diminution d'intensité de la bande des $-\text{OH}$ libres, est attribuée à l'adsorption de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ par association hydrogène-oxygène entre les molécules adsorbées et la surface selon le schéma :



b) Sites acides .

L'activité du solide vis-à-vis de la polymérisation semble être liée à son acidité ainsi que le montrent l'activation de l'alumine par calcination, de la silice après traitement par BF_3 et l'empoisonnement de la silice-alumine par adsorption d'ammoniac.

c) Structure du solide .

La structure du solide a une influence sur la régularité de l'enchainement structural du polymère .

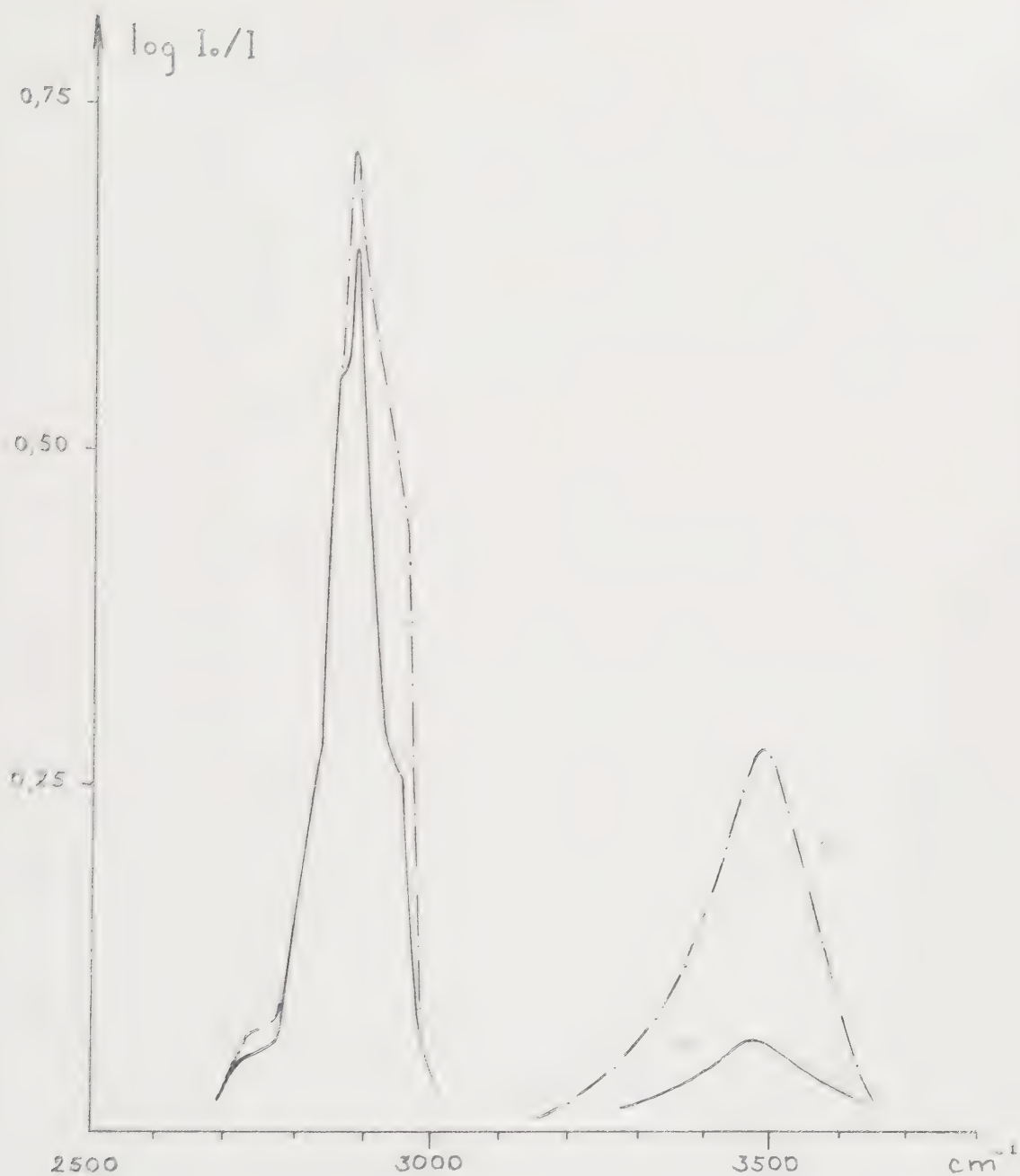


Figure 17 : Courbes d'absorption des polymères isolés

a - polymérisation sur silice-alumine
 b - " " l'alumine δ .

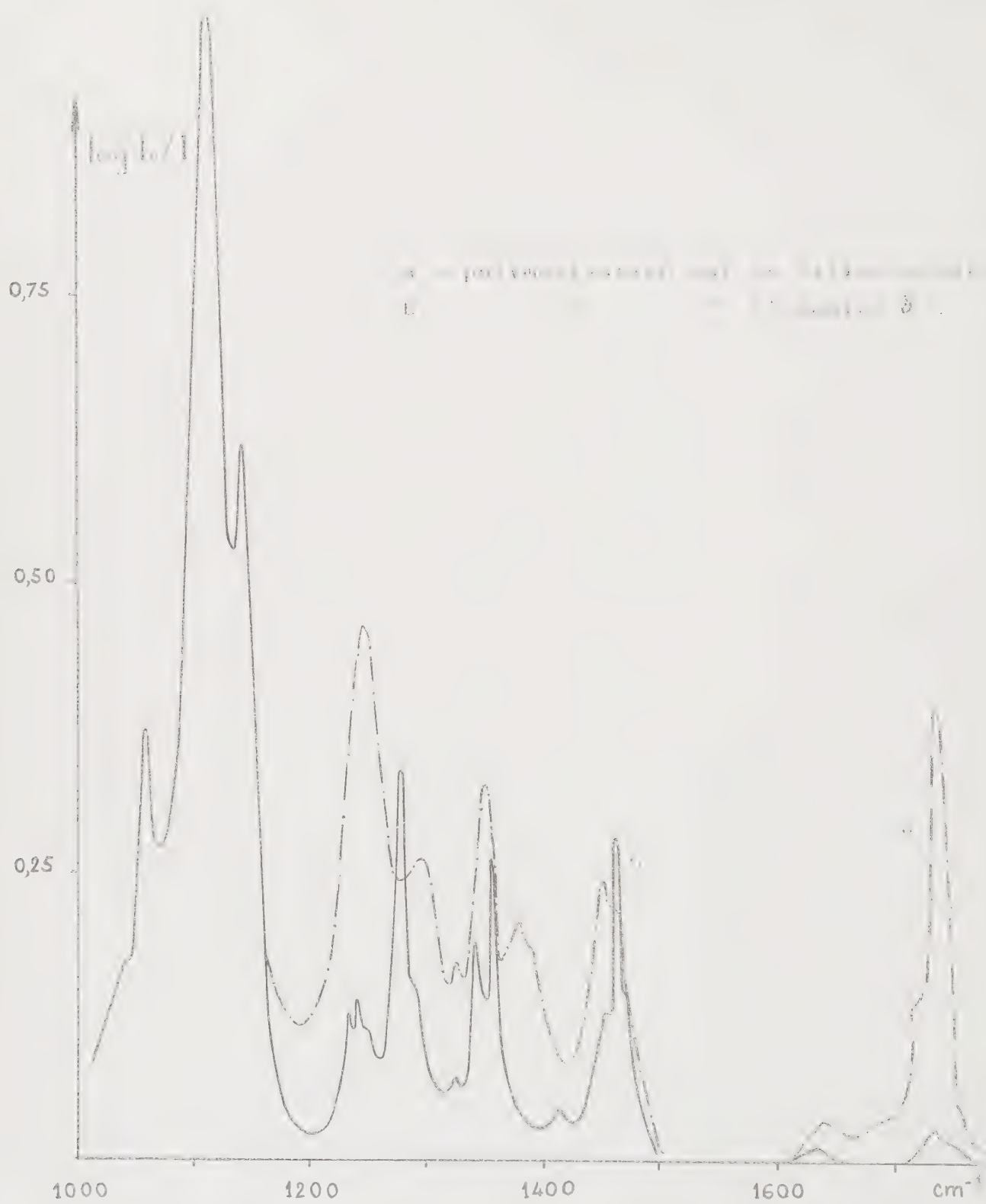


Figure 17 : Courbes d'absorption des polymères isolés.

d) Texture du solide .

Les polymères obtenus sur la silice-alumine ont une concentration en groupements terminaux plus élevée que le polymère obtenu sur l'alumine δ non poreuse . Cependant, sur les aluminés γ et η nous obtenons des polymères dont les spectres d'absorption infrarouge sont très semblables à ceux des polymères obtenus sur l'alumine δ . Les différences d'intensité des bandes à 1730 et 1630 cm^{-1} , attribuées aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-C, sont trop faibles pour qu'il soit possible de formuler une hypothèse concernant l'influence de la texture poreuse du catalyseur sur la masse moléculaire du polymère .

3. Etude Cinétique .

A. Principe .

Le polymère se formant à la surface du catalyseur, la méthode la plus simple consiste à suivre dans des conditions expérimentales bien définies, l'accroissement de poids du solide .

B. Techniques expérimentales .

Les processus de désorption, d'adsorption et la cinétique de polymérisation sont étudiés gravimétriquement à l'aide d'une balance de McBain munie d'un système d'enregistrement optique .

Une masse déterminée de catalyseur est placée dans la nacelle de la balance, chauffée sous pression de 10^{-4} torr à 500°C pendant 16 heures. La réaction de polymérisation se fait à pression, température et volume constants . Les courbes enregistrées représentent les gains de masse de l'échantillon - c'est-à-dire les quantités de polymère formé, au cours du temps.

Ces quantités sont exprimées en nombre de molécules de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ fixées par 100 Å².

Nous obtenons par cette méthode une bonne analyse cinétique de la réaction mais les quantités de polymère formé sont trop faibles pour permettre des mesures de poids moléculaires et des études de propriétés spécifiques .

C. Résultats .

1°) Etude cinétique proprement dite .

Le solide étudié est l'alumine δ .

Les courbes cinétiques de l'accroissement de poids du catalyseur en fonction du temps se composent de deux parties. D'après KRYLOV et SINIAK (123), la première partie correspond à un phénomène d'adsorption, la seconde qui peut être assimilée à une

droite, traduit le phénomène de polymérisation (figure 18)

Si nous considérons que l'adsorption de la molécule d'oxyde d'éthylène sur un site de la surface s'accompagne de l'ouverture du cycle époxy et que la chaîne en croissance reste coordonnée à ce site, nous pouvons écrire le schéma réactionnel suivant :

1) Adsorption préliminaire sur la surface .

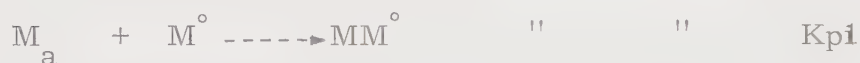


Cette adsorption rapide conduit à un équilibre tel que la quantité M_a peut être considérée comme constante pour une pression déterminée de monomère et cela dès le début de la réaction .

2) Réaction d'initiation :



3) Réactions de propagation :



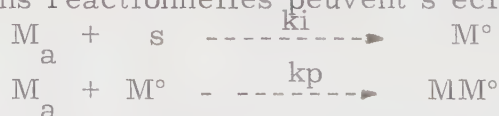
soit :

M_a , la quantité de monomère adsorbée préliminairement par $100 \text{ \AA}^2$,
 S_0 , le nombre de sites actifs libres par $100 \text{ \AA}^2$ à l'instant 0,
 s , le nombre de sites actifs libres à l'instant t ,
 $M_i M^\circ$ le nombre de chaînes en croissance de degré i , par $100 \text{ \AA}^2$.

En admettant, comme on le fait généralement, que les vitesses spécifiques des réactions de propagation sont égales ,

$$K_{p1} = k_{p2} = \dots = k_{pi+1}$$

Les équations réactionnelles peuvent s'écrire :



Les chaînes en croissance restant fixées aux sites actifs de la surface, la vitesse de formation de ces chaînes est égale à la vitesse de saturation des sites actifs :

$$\begin{array}{l} \frac{-ds}{dt} = -k_i M_a s \quad \text{d'où} \quad s = s_0 \exp(-k_i M_a t) \\ \text{et} \quad M = s_0 \left[1 - \exp(-k_i M_a t) \right] \end{array}$$

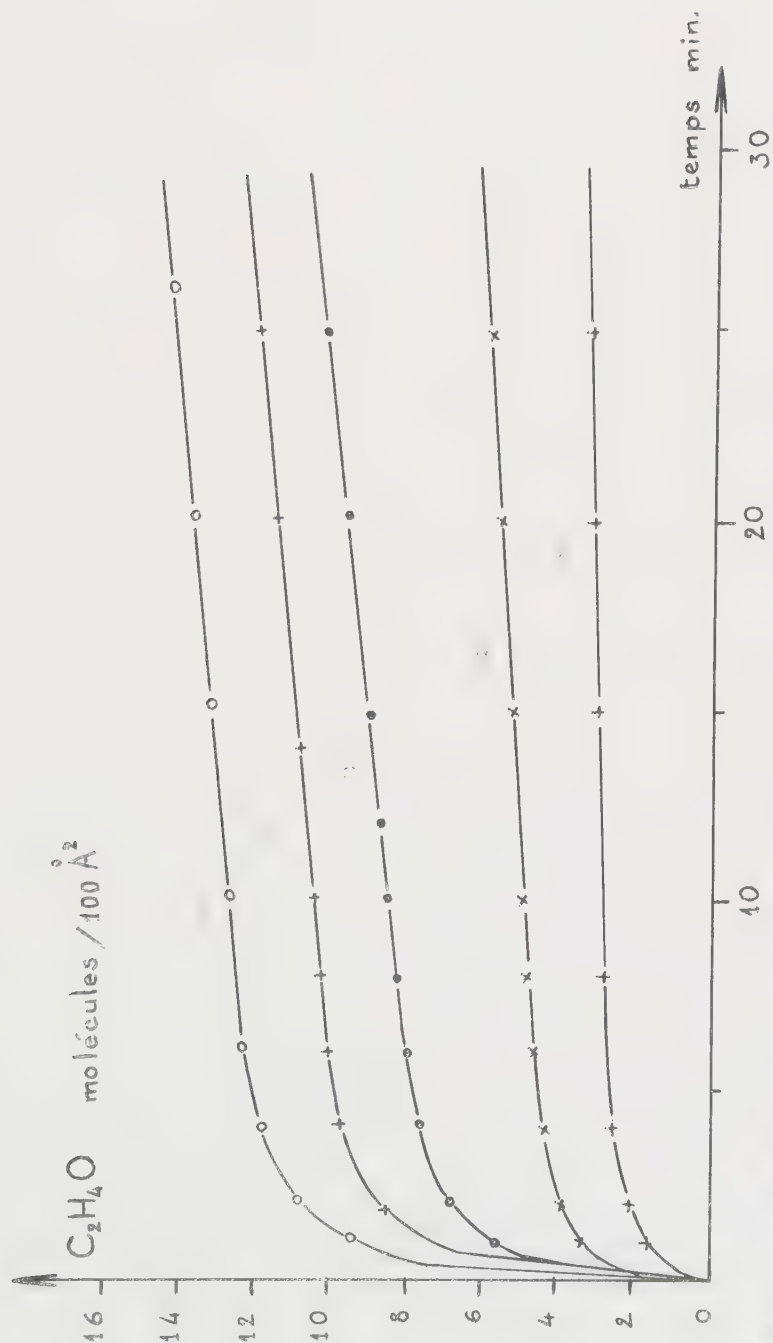


Figure 3. Cinétiques de la polymérisation de C_2H_4O sur l'alumine δ .

	pression de C_2H_4O :	37,3	torr
1	"	36,2	"
2	"	27,5	"
3	"	6,4	"
4	"	0,5	"

La vitesse globale mesurée par l'accroissement de poids du solide est égale à la vitesse de consommation du monomère :

$$\begin{aligned} -\frac{dM}{dt} &= -kiM_a s - kpM_a M^o \\ &= -kiM_a s_o \exp(-kiM_a t) - kpM_a s_o [I - \exp(-kiM_a t)] \end{aligned}$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$A = \frac{(ki-kp)}{ki} s_o [I - \exp(-kiM_a t)] + kpM_a s_o t + M_a$$

A étant l'accroissement de poids du solide exprimé en nombre de C_2H_4O par $100 A^2$.

Nous voyons que quatre paramètres interviennent dans cette équation cinétique :

1°) ki et kp qui dépendent du mécanisme réactionnel et de la température à laquelle se fait la réaction de polymérisation.

2°) M_a qui dépend du coefficient d'adsorption de C_2H_4O sur la surface du solide et de la pression du monomère .

3°) s_o qui dépend de l'état de surface du solide . Pour un solide donné cet état de surface est déterminé par la température du traitement thermique préalable .

Les variations de M_a en fonction de la pression de monomère seront étudiées pour un état de surface et une température de réaction déterminés,

L'évolution de l'état de surface du solide en fonction de la température du traitement thermique préalable sera traduite par les variations de M_a et de s_o pour une pression de monomère et une température de réaction déterminées.

La nature des sites actifs de la surface sera définie par les variations de ces mêmes quantités lors de l'empoisonnement de la surface par H_2O et par $(C_2H_4O)_2$.

2) Variations de M_a avec la pression de monomère (fig. 18)

Les conditions de réaction sont :

- température de calcination de l'alumine : $500^\circ C$.
- température de réaction : $22^\circ C$.

Pour chaque échantillon, une pression déterminée de monomère comprise entre 0,5 et 50 torrs est introduite dans la balance de McBain et l'accroissement de poids est enregistré .

Le tableau 9 représente les variations de $kpM_a s_o$, de kiM_a , de M_a et de s_o en fonction de la pression de monomère .

TABLEAU IX

P mmHg	kpMas _o	kiMa	s _o Nbre /100 Å ²	Ma Nbre/100 Å ²
0,6	0,027	0,22	1,7	0,5
1,5	0,039	0,33	1,7	1,3
2,6	0,059	0,37	1,7	1,6
6,4	0,061	0,52	1,7	3,0
7,8	0,078	0,48	1,8	3,4
12,6	0,084	0,60	1,8	4,2
16,0	0,099	0,55	1,8	4,7
20,5	0,105	0,64	1,8	5,1
25,0	0,105	0,66	1,8	5,1
25,9	0,112	0,55	1,9	5,6
31,0	0,110	0,67	1,9	6,1
33,8	0,112	0,62	1,9	6,2
36,2	0,115	0,75	1,9	6,3
37,3	0,114	0,68	1,9	6,4
43,2	0,115	0,71	1,9	6,6
49,4	0,119	0,72	1,9	6,6

Nous voyons que ,

s_o , nombre de sites actifs pour la polymérisation, est égal à 1,9/100Å².
 ki et kp, vitesses spécifiques des réactions d'initiation et de propagation sont sensiblement constants et égaux respectivement à 1,2x10⁻¹ et 1,1 x 10⁻² .

En portant I/Ma en fonction de I/P (P étant la pression de monomère) nous obtenons une droite ; l'adsorption préliminaire obéit donc à la loi de Langmuir :

$$Ma = \frac{bP}{1 + bP}$$

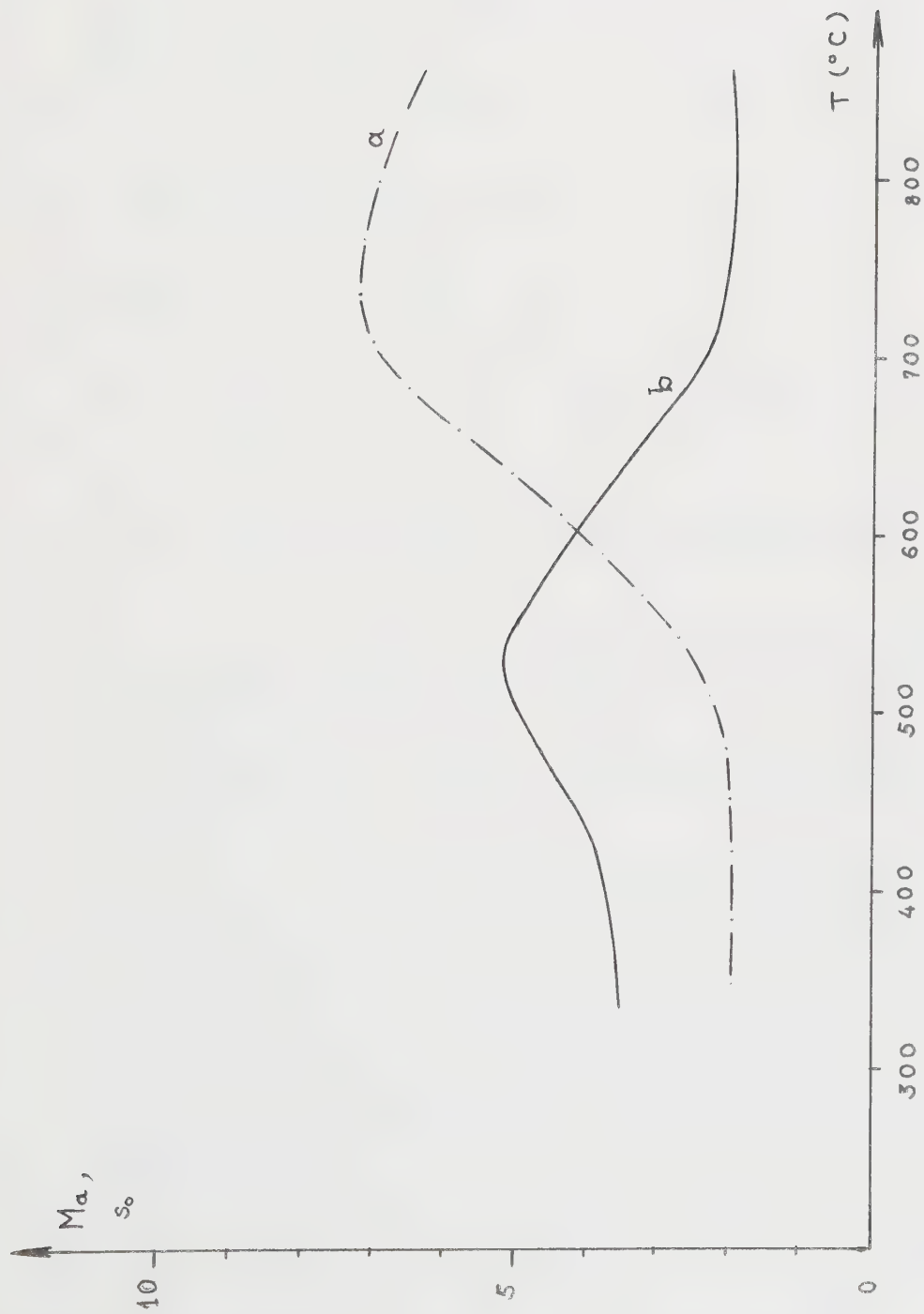


Figure 19 : Alumine δ .

a - Evolution du nombre de sites s_0 en fonction de la température de traitement thermique

b - Evolution de la quantité adsorbée M_a en fonction de la température de traitement thermique.

3°) Energie apparente d'activation de la réaction .

Les conditions de réaction sont :

- pression de monomère : 20,5 torrs
- température de calcination du catalyseur : 500°C.

La quantité adsorbée préliminairement, Ma , varie peu en fonction de la température de réaction . Ceci nous permet de calculer l'énergie d'activation, non pas à partir de k_p , mais plus simplement à partir de $k_p Ma_{s_0}$.

L'énergie d'activation est égale à 5,7 kcal/mole .

4°) Evolution de l'état de surface en fonction de la température de traitement thermique .

Les conditions de réaction sont :

- pression de monomère : 25,0 torrs,
- température de réaction : 22°C.

La figure 19 représente les variations de Ma et de s_0 en fonction de la température de traitement thermique du solide . Nous observons :

- une augmentation importante du nombre de sites s_0 , entre 500 et 700 °C
- une augmentation de la quantité adsorbée, Ma , entre 300 et 500°C ; une diminution de cette grandeur entre 500 et 700°C.

Ces résultats sont interprétés comme suit :

- la déshydratation de la surface, au-delà de 500°C crée des sites actifs pour la polymérisation. Ces sites s_0 sont vraisemblablement des sites acides forts .
- le coefficient d'adsorption de C_2H_4O dépend de l'état d'hydratation de la surface. En effet, Ma varie comme le nombre d'hydroxyles superficiels .

A 20°C, les hydroxyles superficiels sont recouverts de molécules d'eau fortement liées . Le traitement thermique, sous vide, entre 20 et 200°C, en éliminant l'eau moléculaire, fait apparaître les -OH superficiels. Entre 200 et 400°C, il fait migrer les -OH internes vers la surface, augmentant donc la densité superficielle en hydroxyles. A partir de 400°C, la déshydratation se fait au dépens des -OH superficiels ce qui se traduit par la diminution de Ma .

Les énergies d'activation apparente ont été calculées pour différents états de surface, elles sont consignées dans le tableau suivant :

Températ. du Trait ^t thermique(°C)	90	150	330	500	640
Energie d'activation (kcal/mole)	6,2	6,2	5,9	6,0	6,1

L'énergie d'activation de la réaction est constante, aux erreurs expérimentales près, quel que soit l'état de surface du solide. Nous admettons, donc, qu'au cours de la déshydratation de la surface, seul le nombre des sites initiant la polymérisation varie et non pas leur nature.

5°) Nature des sites actifs pour la polymérisation.

a) Adsorption préalable de H_2O .

Les conditions de la réaction sont :

- pression de monomère : 20,5 torrs,
- température de calcination du solide : 500°C.
- température de réaction : 22°C.

Les adsorptions d'eau sont faites entre 20 et 200°C sous une pression de 18 torrs.

Dans le tableau 10, sont consignées les valeurs de kpM_{s_0} , s_0 et M_a en fonction de la quantité d'eau retenue à la surface de l'alumine.

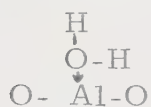
TABLEAU X

nombre $H_2O/100\text{\AA}^2$	kpM_{s_0}	s_0 Nbre: $100\text{\AA}^2$	M_a Nbre: $100\text{\AA}^2$
0,0	0,104	1,8	5,8
0,4	0,108	1,8	5,6
1,3	0,115	1,9	5,7
2,1	0,129	1,6	7,1
2,2	0,129	1,8	6,6
2,4	0,074	1,5	4,5
2,9	0,084	1,6	4,9

Le nombre de sites s_0 ne varie pas tant que la quantité d'eau adsorbée reste inférieure à $2,2 H_2O/100 \text{\AA}^2$, au-delà, il diminue faiblement. M_a croît en fonction de la quantité d'eau adsorbée jusqu'à cette même limite et décroît ensuite.

Discussion et interprétation des résultats .

Nous savons qu'un traitement thermique sous vide de 10^{-4} torr libère à la surface de l'alumine un certain nombre de sites ayant une forte énergie d'adsorption (33) . Au cours de la réhydratation, l'eau s'adsorbe en premier lieu sur ces sites en créant des hydroxyles superficiels soit par liaison de coordinance entre un atome d'aluminium de la surface et l'hydroxyle de la molécule d'eau (100), soit par rupture d'un pont



Lorsque la surface est totalement recouverte d'hydroxyles, l'adsorption se poursuit sur des sites de plus faible énergie qui sont les hydroxyles superficiels et les atomes d'oxygène .

Nous interprétons nos résultats en admettant que la réhydratation des sites de forte énergie crée des hydroxyles superficiels sans que soient modifiées la nature et le nombre de sites initiant la polymérisation. Cette réhydratation s'accompagne d'une augmentation du coefficient d'adsorption de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ sur la surface, c'est-à-dire d'une augmentation de M_a .

La diminution de M_a et de s_0 correspond à la deuxième phase de la réhydratation .

L'énergie d'activation de la réaction reste égale à 6,0 kcal/mole quand la quantité d'eau adsorbée est inférieure à $2,2 \text{ H}_2\text{O}/100 \text{ \AA}^2$. Lorsque la surface est saturée d'eau l'énergie d'activation croît jusqu'à 12,0 kcal/mole . Il semble donc que la saturation de la surface par H_2O modifie le mécanisme réactionnel.

b) Adsorption préalable de dioxane .

Les conditions de la réaction sont :

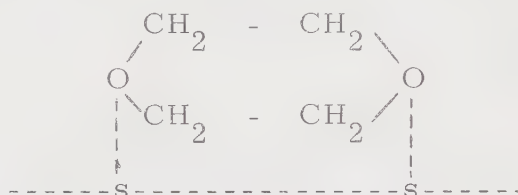
- pression du monomère : 20,5 torrs.
- température de calcination de l'alumine : 500°C.
- température de réaction : 35°C.

Les adsorptions de dioxane sont faites à 35°C sous différentes pressions . Les courbes de la figure 20 représentent les accroissements de poids des échantillons au cours du temps, lorsque 0 - I, 0 - et $1,6 (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2 / 100 \text{ \AA}^2$ ont été préalablement adsorbées.

Les courbes (1), (2) et (3) sont parallèles et coïncident lorsque l'on fait subir aux courbes (2) et (3) une translation de 2, 3 et de 3, 4 $(C_2H_4O)/100 \text{ \AA}^2$

Interprétation des résultats .

La réaction de polymérisation n'est pas modifiée par l'adsorption de dioxane car chaque molécule de dioxane est déplacée par deux molécules d'oxyde d'éthylène . Admettons, en effet, que la molécule de dioxane s'adsorbe sur deux sites de la surface selon le schéma :



L'oxyde d'éthylène déplace l'équilibre d'adsorption :



en raison, d'une part, du caractère fortement nucléophile de l'oxygène du cycle, d'autre part, de l'engagement de la molécule de C_2H_4O adsorbée dans la réaction de polymérisation .

Les courbes enregistrées représentent les prises de poids globales à partir du moment où l'oxyde d'éthylène est introduit dans la balance . Les différences observées correspondent à la désorption de 2, 3/2 et 3, 4/2, soient 1, 1 et 1, 7 molécules de dioxane (les quantités adsorbées préalablement étaient effectivement égales à 1, 0 et 1, 6 molécules de dioxane par 100 $\text{\AA}^2$) .

c) Relation entre acidité et activité .

Nous avons observé que l'activité de l'alumine δ comme son acidité se développe au cours de la déshydratation de sa surface . Il n'est cependant pas possible de relier les valeurs de s_o à celles de l'acidité déterminée par chimisorption de NH_3 . Il est possible que les quantités de NH_3 adsorbées ne représentent qu'une fraction de l'acidité totale du solide .

6°) Activité des aluminés γ et η .

Sur la figure 21 , les courbes (1), (2) et (3) représentent l'évolution de l'activité des aluminés γ , η et δ en fonction de la température de leur traitement thermique. Nous voyons que ces

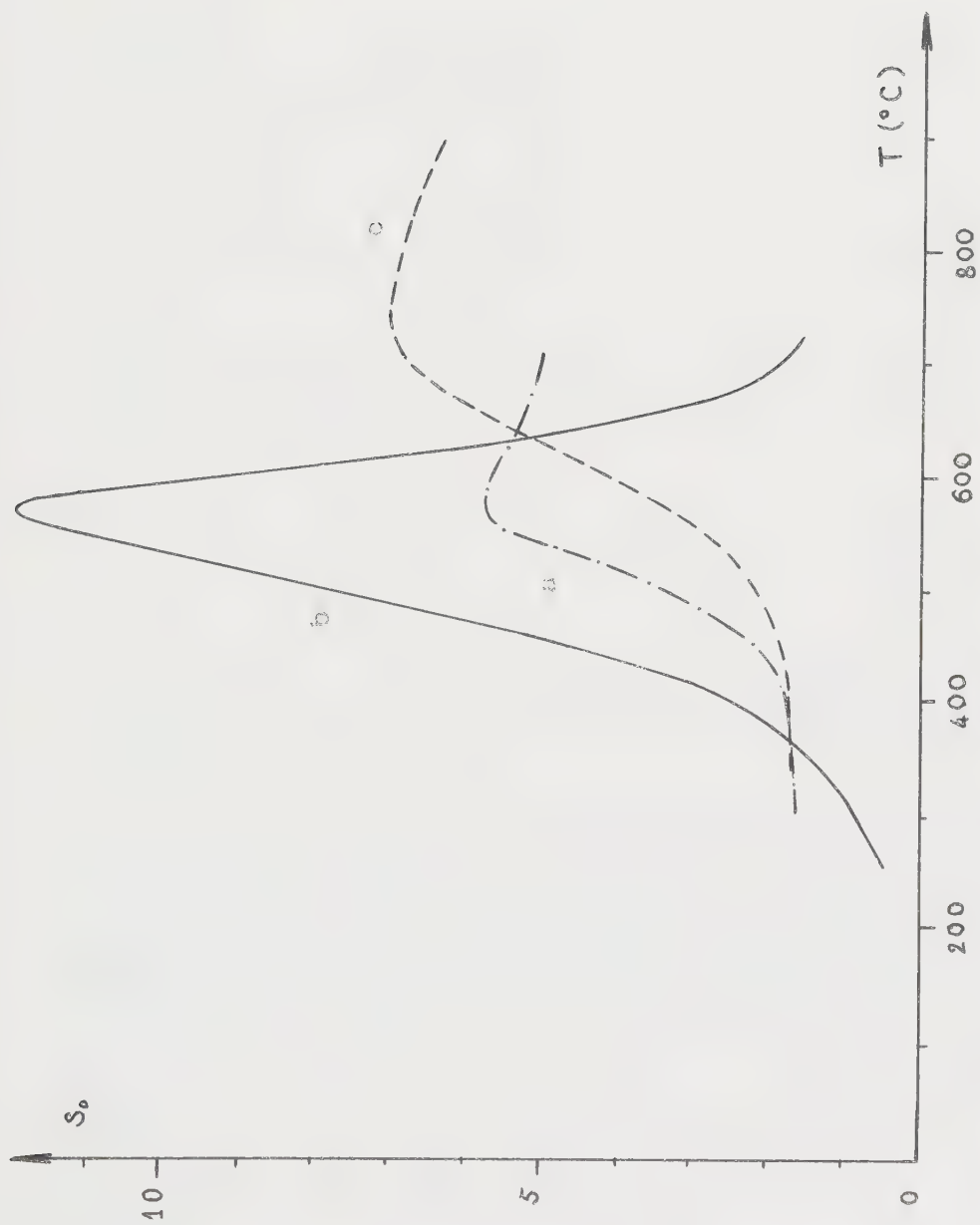


Figure 2I : Evolution de l'activité des alumines en fonction de la température de traitement T .

γ - Alumine γ .

η - Alumine η .

δ - Alumine δ .

courbes sont semblables à celles qui traduisent l'évolution des acidités de ces alumines (voir figures 11, 12 et 13).

D. Conclusions .

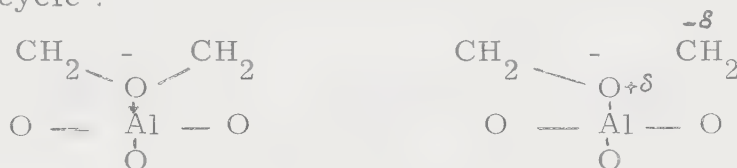
1) La réaction de polymérisation a lieu entre les molécules de monomère activé sur certains sites de la surface et le monomère adsorbé physiquement sur cette même surface .

2) Le coefficient d'adsorption de C_2H_4O dépend du nombre d'hydroxyles superficiels .

3) Lessites actifs pour la polymérisation sont des sites acides créés au cours de la déshydratation de la surface.

4) Mécanisme réactionnel .

Comme l'ont admis KRYLOV et SINIAK (123), le site actif pour la polymérisation est l'atome d'aluminium accepteur d'électrons; l'adsorption de C_2H_4O sur ce site s'accompagne de l'ouverture du cycle :



Il nous est impossible de préciser si la propagation de la réaction se fait au niveau de l'atome d'aluminium ou bien au niveau de l'atome de carbone terminal de la molécule d'oxyde d'éthylène adsorbée .

5) L'alumine η est plus active que les autres alumines, mais seulement dans un domaine très étroit de température de calcination (550-600°C). L'alumine γ , moins active, présente une activité maximale pour une température de traitement thermique de 600°C. L'alumine δ possède une activité importante dès que sa température de calcination dépasse 600°C.

CONCLUSIONS GENERALES

Le présent travail avait pour objet l'étude de trois aluminés partiellement cristallisés . Différentes techniques ont été utilisées pour déterminer leurs propriétés physicochimiques superficielles .

Si la texture et la structure ont été étudiées sans ambiguïté grâce aux méthodes d'adsorption d'azote et de diffraction des rayons X, la nature de l'eau de constitution n'a pu être définie que par un ensemble de données .

- Dosages chimiques par réaction d'hydrolyse du diborane,
- Absorption dans l'infrarouge,
- Détermination des quantités d'eau éliminées par chauffage sous vide,

ont permis de représenter l'évolution la plus probable de la surface au cours de sa déshydratation . La réaction de méthylation par le diazométhane ne nous a pas permis de doser les hydroxyles superficiels .

Par chimisorption d'ammoniac à différentes températures, nous avons déterminé la distribution des forces acides à la surface des trois aluminés et l'évolution des acidités résultant de traitements thermiques préalables sous vide .

En fin, un schéma de la réaction de polymérisation de l'oxyde d'éthylène a été suggéré et les données de l'étude cinétique a permis de caractériser les sites actifs pour la polymérisation .

Les trois aluminés dont nous voulions comparer les propriétés superficielles, ont une structure de type spinelle cubique compact analogue à celle du spinelle de lithium. Bien qu'il soit difficile d'obtenir chaque forme de transition exempte de toute autre forme, les diagrammes de diffraction des rayons X montrent qu'il s'agit préférentiellement d'aluminés γ , η et δ .

L'alumine δ présente la structure la mieux organisée . Cette propriété est liée une plus grande stabilité thermique . En effet, aucune modification structurale n'est observée avant 900°C, alors que les aluminés γ et η se transforment respectivement en alumine δ et θ dès 600-700°C.

Les surfaces spécifiques des aluminés γ et η sont

du même ordre de grandeur et leur évolution en fonction de la température de traitement thermique est semblable . A température ambiante et jusqu'à 500°C, ces surfaces sont de 240 m²/g, elles diminuent ensuite et sont égales à 100 m²/g à 900°C.

L'alumine δ a la plus faible surface spécifique -93 m²/g - mais cette surface ne varie pas tant que la température de traitement thermique reste inférieure à 900°C.

Les alumines γ et η sont des solides poreux : 84 % du volume poreux de l'alumine γ traitée à 200°C sous vide correspond à des pores de rayon inférieur à 30 Å ; dans les mêmes conditions, 66 % du volume poreux de l'alumine η correspond à des pores de rayon inférieur à 30 Å . Le traitement thermique sous vide a pour effet de modifier la distribution des rayons des pores .

La diminution de surface se fait au dépens des pores de petits rayons pour l'alumine γ et des pores de rayons supérieurs à 40 Å pour l'alumine η . L'alumine δ est constituée de grains non poreux .

Dès maintenant, nous voyons qu'il existe une relation entre la structure et la texture des alumines puisque les modifications structurales et texturales des alumines γ et η interviennent pour une même température de traitement thermique .

En dehors de ces aspects physiques, les alumines considérées diffèrent par l'état d'hydratation de leur surface, leurs propriétés acides et catalytiques .

L'état d'hydratation des surfaces des alumines n'a pas été entièrement élucidée par nos études . Les résultats obtenus peuvent, en effet, être expliqués par l'existence d'eau interne de constitution, de groupes hydroxyles et d'eau moléculaire fortement liée à la surface . Mais seule la présence d'hydroxyles superficiels est indiscutable .

Nous avons admis que les alumines retiennent l'eau sous ces trois formes .

1°) Eau de constitution interne .

Sa présence a été signalée par de nombreux auteurs . Les résultats thermogravimétrie et d'hydrolyse du diborane suggèrent son existence, particulièrement dans le cas de l'alumine γ pour laquelle le nombre des -OH accessibles au diborane est environ 40 % du nombre total d'hydroxyles déterminés par thermogravimétrie . Cette eau fait vraisemblablement partie du réseau et ne s'élimine qu'à haute température .

2°) Eau moléculaire superficielle .

L'eau de constitution superficielle est retenue à la surface des alumines par des liaisons fortes puisqu'elle ne s'éli-

mine que par un traitement sous vide à température élevée . Les spectres d'absorption infrarouge des solides, les réactions d'hydrolyse du diborane et de méthylation du diazométhane prouvent l'existence des groupes hydroxyles. Par contre, la présence d'eau moléculaire superficielle n'est qu'une hypothèse étayée par les mesures de chaleur d'adsorption, la valeur des rapports H_2/B_2H_6 , la quantité excédentaire d'eau déterminée par thermogravimétrie et enfin par la présence dans les spectres d'absorption infrarouge, de bandes dues à des hydroxyles perturbés. Si elles existent, les molécules d'eau sont retenues à la surface par de fortes liaisons hydrogène puisque la vibration de déformation de la molécule d'eau n'apparaît pas dans les spectres et que la valeur des énergies d'interaction est élevée .

L'étude des spectres d'absorption infrarouge permet de conclure à la disparition totale d'interaction de cette eau avec les hydroxyles lorsque les échantillons sont déshydratés à température supérieure à 400°C . Pour ces mêmes échantillons, le rapport H_2/B_2H_6 devient égal ou inférieur à 1,0 . Il semble donc que l'eau moléculaire superficielle disparaisse totalement de la surface des alumines par traitement thermique sous vide à 400°C.

3°) Hydroxyles superficiels.

Après chauffage des alumines à 600°C sous vide, il subsiste dans les spectres d'absorption infrarouge, trois bandes dont les nombres d'ondes sont compris entre 3790 et 3670 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux vibrations de valence de trois types d'hydroxyles isolés . Les hydroxyles qui vibrent à plus haute fréquence (3790-3780 cm^{-1} et 3740-3720 cm^{-1}) sont perturbés par l'adsorption de diazométhane et de diborane . Les trois types d'hydroxyles jouent donc un rôle différent dans les phénomènes d'adsorptions et par conséquent dans les réactions catalytiques des alumines . Il n'est pas possible, actuellement, de définir la nature de ces groupes hydroxyles ni celle des sites auxquels ils sont liés . Toutefois, les hydroxyles qui vibrent à plus haute fréquence sont les moins acides puisque les plus fortement liés .

L'étude de l'intensité relative de ces bandes au cours de la déshydratation nous permet de conclure à la constance de la densité superficielle en groupes hydroxyles entre 20 et 400°C. Pour des températures de traitement thermique supérieures à 400°C, l'intensité des bandes diminue . A température inférieure à 400°C, la déshydratation se fait donc au dépens de l'eau moléculaire interne et su-

perficielle, et à température supérieure à 400°C au dépens des hydroxyles superficiels .

Ces caractères sont communs aux trois aluminés seules diffèrent les quantités relatives d'eau de constitution et d'hydroxyles superficiels . L'alumine γ est la plus hydratée à température ambiante, mais dès 300°C sa teneur en eau devient comparable à celle de l'alumine η . L'alumine δ se déshydrate très rapidement entre 20 et 400°C et est pratiquement anhydre à 800°C . Il existe comme nous l'avons déjà constaté une certaine similitude entre les propriétés des aluminés γ et η et vraisemblablement une corrélation entre les états d'hydratation des surfaces et la structure cristalline . Ceci n'est qu'une hypothèse que seules des mesures de diffraction des rayons X à haute température pourraient confirmer (133)

Nous avons montré que les aluminés γ , η et δ présentent un nombre de sites acides comparable à celui des silices-aluminés. L'acidité se distribue entre sites acides forts et sites acides faibles . L'évolution du nombre et de la distribution des sites acides en fonction de la température du traitement thermique , nous a permis de définir la nature des sites acides forts . En effet, à la surface des aluminés traités à température supérieure à 400°C apparaissent des sites acides forts . Ce phénomène survenant au moment où la déshydratation se fait au dépens des hydroxyles superficiels, nous pensons que la condensation de deux hydroxyles crée deux sites de polarité différente :



Le nombre de sites acides ainsi libérés croît à mesure que se poursuit la déshydratation. La diminution d'acidité observée lorsque les aluminés γ et η sont traités à température supérieure à 700°C correspond au commencement des transitions $\gamma \rightarrow \delta$ et $\eta \rightarrow \theta$.

Cette interprétation permet donc de rendre compte de l'évolution des acidités au cours de la déshydratation des surfaces, ainsi que de l'adsorption de la molécule de diborane et de l'ion carbène $-\text{CH}_2$ sur des sites donneurs d'électrons que nous avons définis comme étant des atomes superficiels d'oxygène . A de tels sites a été attribuée la formation du radical TCNE (-) lors de l'adsorption du tétracyanoéthylène sur les aluminés (134-135).

Enfin, nous avons montré que la nature superficielle des aluminés détermine leur activité vis-à-vis de la réaction de polymérisation de l'oxyde d'éthylène .

L'initiation de la polymérisation consiste en une adsorption du monomère sur les sites acides de la surface suivie de l'ouverture du cycle époxy . La chaîne polymérique croît à partir de ces centres par additions successives des molécules du monomère adsorbé à la surface .

La vitesse globale de la réaction dépend, d'une part du nombre de chaînes en croissance, c'est-à-dire du nombre de sites actifs de la surface et d'autre part de la concentration superficielle en monomère . Nous avons montré que cette concentration est fonction du nombre d'hydroxyles superficiels . La nature des sites initiateurs ne dépend pas des conditions des traitements préalables des solides; seul leur nombre varie .

Ces sites sont définis comme étant des atomes d'aluminium . L'activité des trois aluminés évolue donc en fonction de la température de traitement thermique comme leur acidité.

Il existe une corrélation entre la régularité de l'enchaînement polymérique et le degré d'organisation de la surface. C'est ainsi que les polymères obtenus en présence de silice-alumine et d'alumine diffèrent, d'une part par leur concentration en groupements terminaux, d'autre-part par leur régularité structurale .

BIBLIOGRAPHIE

1. MACIVER D. S. , H. H. TOBIN, Jr. et BARTH R. T.
J. Catalysis 2 485-497 (1963)
2. BAKAROW I. ,
Z. phys. chem. (Leipzig) 225 n°5/6. 273-283(1964)
3. DEGUSSA -
Francfort - Allemagne.
4. KETJEN -
Koningkluke Zwafell Zuurfabrieken-Amsterdam
Pays-Bas.
5. VERWEY E. J. W.
Z. Krist. 91 317 (1935)
6. HAGG G. et SODERHOLM G.
Z. Phys. Chem. B 29 88 (1935)
7. JACÓDZINSKI H. et SAALFELD H.
Z. Krist. 110 197 (1958)
8. SAALFELD H.
N. Jb Miner. Abh. 95 1 (1960)
9. GLEMSER O. et RIECK G.
Z. angew. Chem. 67 652 (1955)
10. de BOER J. H. et HOUBEN G. M. M.
Proc. Intern. Symp. Reactivity of Solids-Göthenborg
1 237 (1952)
11. HOUBEN G. M. M.
Thesis - DELFT (1951)
12. KORDES E.
Z. Krist. 91 193 (1935)
13. Van NORDSTRAND R. A.
Proc. Symp. techniques of Catalyst Preparation-
Dallas - 43 (1956)
14. SAALFELD H.
Clay-Miner. Bull 3/19 249 (1958)
15. BRINDLEY G. W. et M. NAKAHIRA
Z. Krist. 112 136 (1959)

16. LIPPENS B. C.
Structure and Texture of Aluminas . Thésis
DELFT (1961)
17. ROOKSBY H. P.
J. Appl. Chem. 8 44-49 (1958)
18. ERVIN G.
Acta Crist. 5 103 (1952)
19. STUMPF H. C., RUSSELL A. S. NEWSOME J. W. TUCKER J. W.
Ind. Eng. Chem. 42 S 1398 (1950)
20. BROWN J. F., CLARK C., ELLIOT W. W.
J. Chem. Soc. 84 S 47 (1953)
21. GINSBERG N., HUTTIG W. STRUNCK-LICHTENBERG G.
Z. anorg. Chem. 293 33 (1957)
22. ROOKSBY H. P.
"X-Ray Identification and Structure of clay-Mine-
rals" chapter n°10 Ed. G. W. BRINDLEY (1951)
London Mineralogical Society.
23. PAPEE D., TERTIAN R.
J. Chem. Phys. 37 341 (1958)
TERTIAN. R. PAPEE D.
J. Chem. Phys. 55 341 (1958)
24. EGOROV M. M., IGNAT'eva L. A., KISELEV V. F., KRASIL'NIKOV
K. G., TOPCHIEVA K. V.
Zh. Fiz. Khim. SSSR 36 n°9 1882-9 (1962)
25. RUSSELL A. S., GITZEN W. H., NEWSOME J. W., RICKER R. W.
STUMPF H. C., WALL J. R., WALLACE P.
"Alumina Properties" Technical Paper n°10 (Alcoa-
Pittsburg - 1956)
26. DAY M. K. B., HILL V. J.
J. Phys. Chem. 57 946 (1953)
27. BRUNAUER S., EMMETT P. H., TELLER E.
J. Am; Chem. Soc. 60 309 (1938)
28. TEICHNER S.
Thèse - LYON; (1950)
29. CARTERET Y
Thèse - PARIS- (1955)
30. PIERCE C.
J. Phys. Chem. 57 149 (1953)

31. HOLM J. C. F. , BLUE R. W.
Ind. Eng. Chem. 43 501 (1951)
32. HINDIN S. G. , WELLER S. W.
Advances in Catalysis IX 70 (1957)
33. EYRAUD M.
Thèse- LYON- (1965)
34. IMELIK B.
C. R. 233 1284 (1951)
35. PAPEE D.
C. R. 234 952 et 2536 (1952)
36. KIPLING J. J. PEAKALL D. B.
Research London 8 31 (1955)
" " Chimisorption (Ed. W. E. GARNER) p. 59
Butterworth's London (1957)
37. de BOER J. H.
Z. angew. Chem. 70 383 (1958)
" " Proc. 2nd. Intern. Congress Surface Activity p. 93
Butterworth's London (1957)
38. de BOER J. H.
Svensk Kemisk Tidskrift 72- 2-1960
39. PERI J. B. , HANNAN R. B.
J. Phys. Chem. 64 1526 (1960)
40. CORNELIUS E. B. , MILLIKEN T. H. , MILLS G. A. , OBLAD A. G.
J. Phys. Chem. 59 809-813 (1955)
41. PLISKIN W. A. , EISCHEMS R. P.
J. Phys. Chem. 59 1156 (1955)
42. YANG A. C. , GARLAND C. W.
J. Phys. Chem. 61 1504 (1957)
43. LINDQUINST R. H. , REA D. G.
132nd Meeting Am. Chem. Soc. NEW-YORK (1957)
44. EISCHEMS R. P. , PLISKIN W. A.
Advances in Catalysis X 1 (1958)
45. PERI J. B.
J. Phys. Chem 69 211 (1965)
46. PERI J. B.
J. Phys. Chem. 69 220 (1965)

47. BORISOVA M.S., DZISKO V.A., IGNAT'eva L.A., TIMOFEEVA L.N.
Kin. i Kataliz 4 n°3 461-466 (1963)
48. UVAROV A.V.
Zh. Fiz. Khim. 36 1346-1347 (1962)
" " " " 37 1186, 1189 (1963)
49. YATES D.J.C., LUCCHESI P.J.
J. Phys. Chem. 67 n°6 1197-1202 (1963)
50. PINES H., RAVOIRE J.
J. Phys. Chem. 65 1859-61 (1961)
51. YOUNG G.J., BRUSH T.P.
Am. Chem. Soc. Meetg Abstr. PAPERS °139
17i-18i (1961)
52. de BOER J.H., FORTUIN J.M.H., LIPPENS B.C., MEIJS W.H.
J. of Catalysis 2 1-7 (1963)
53. GUDERJAHN C.A., PAINTER D.A., BERGHAUSEN P.E. GOOD R.J.
J. Phys. Chem. 63 2066 (1959)
54. KEVORKIAN V., STEINER R.O.
J. Phys. chem. 67 545-9 (1963)
55. FRAISSARD
Thèse-PARIS- (1961)
56. FELDEN M.
Maxwell-Ampère Conf. 8ème Coll. Ampère Londres.
1959.
FELDEN M.
Thèse Doct. 3ème cycle chim. Phys. NANCY-1958
57. GLIEMEROTH G.
Tonind. ZtgKeram. Rundschau 87 n°22 505-514
(1963)
58. BOUTIN H., PRASK H.
Surface Science 2 261-6 (1964)
59. TUNG S.E., INNINCH E.M.
J. of Catalysis 3 229-38 (1964)
60. LUCCHESI P.J., CARTER J.L., YATES D.J.C.
J. Phys? Chem. 66 1451-6 (1962)
61. NACCACHE C. IMELIK B.
Bull. Soc. Chem. Fr. 404 (1959)
" " C. R. 553 (1961)
" " C. R. 2019 (1960)

62. WEISS H. G., KNIGHT J. A., SHAPIRO I.
 J. Am;Chem. Soc. 81 1823 (1959)
 J. Am. Chem. Soc. 82 1262 (1960)
63. MATHIEU M. V. IMELIK B.
 J. Chim. Phys. 1189 (1962)
64. NACCACHE C.
 Thèse-PARIS- 1960
65. BANDIERA J.
 Thèse-LYON- 1965
66. HOFMANN U. OHLERICH G.
 Angew. Chem. 62 16 (1950)
67. STUDEBACKER M. L., HUFFMAN E. W. D., WOLFE A. C.
 NABORS L. G.
 Ind;Eng. Chem. 48 n°1 162-6 (1956)
68. EBERT
 Mh. Chem. 88 275-287 (1957)
69. BERGER
 Chem. Weeck 38 42-43 (1941)
70. BOEHM H. P., SCHNEIDER M.
 Z. anorg. allg. Chem. 301 326-335 (1959)
71. VIEBOCK F., BRECHER
 Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63 3207 (1930)
72. de BOER T. J., BACKER H. J.
 Rec. Trav. Chim. 73 229, 234, 582, (1934)
73. KIRKEBRIDE F. W., NORRISH R. G. W.
 J. Chem. Soc. 119 (1933)
74. BOERSH H.
 Mn. Chem. 65 331-7 (1935)
75. SIDGWICK N. V., SUTTON L. E., THOMAS W.
 J. Chem. Soc. 406 (1933)
76. RAMSAY D. A.
 J. Chem. Phys. 17 666-7 -1949-
77. CRAWFORD B. L., FLETCHER W. H., RAMSAY D. A.
 J. Chem. Phys. 19 406 (1951)
78. MILLS I. M., THOMPSON H. W.
 Trans Faraday Soc. 50 1270-5 (1954)

79. FLETCHER W.H., GARRETT T.P.
J. Chem. Phys. 25 50-5 (1956)
80. MOORE C.B.
J. Chem. Phys. 39 n°7 1884-1889 (1963)
81. MOORE C.B. PIMENTEL G.C.
J. Chem. Phys. 40 n°2 329-41 (1964)
82. FRIPIAT J.J., UYTTERHOVEN J.
J. Chem. Phys. 66 n°5 800-5 (1962)
83. CHERTOV V.N., SHEINFAIN R.Y., KRUGLIKOVA M., NEIMARK I.E.
Ukrain. Khim. Zhur. 27 190-196 (1961)
84. MEERWEIN H.
Angew. Chem. 60 78 (1948)
85. KANTOR S.W., OSTHOFF R.C.
J. Am. Chem. Soc. 75 931 (1953)
86. BAWN C.E.H., RHODES T.B.
Trans. Faraday Soc. 50 934 (1954)
- BAWN C.E.H., LEDWITH A., MATTHIES P
J. Polym. Sc. 34 93-108 (1959)
87. BUCKLEY G.D., RAY N.H.
J. Chem. Soc. 3701 (1952)
88. FELTZIN J. RESTAINO A.J., MESROBIAN R.B.
J. Am. Chem. soc. 77 206 (1955)
89. PLESCH P.H.
Ricerca Sci. Sup. Simp. Int. Chim. Macromol. 25
140-153 (1955)
90. DAVIES A.G., HARE D.G., KHAN O.R., SIKORA J.
J. Chem. Soc. 4461-4471 (1963)
91. DZIGHIT O.M., KISELEV A.C., MIKOS-AVGUL'N.N. SHCHERBAKOVA K. D.
Dokl. Akad. Nauk SSSR 70 441 (1950)
92. SIDOROV A.N.
Zh. Fiz. Khim. SSSR 30 n°5 995-1006 (1956)
93. GREEN LER R.G.
J. Chem. Phys. 37 n°9 2094-2100 (1961)

94. BABUSHKIN A. A., UVAROV A. V., IGNAT'IEVA L. A.
Fiz. Sorbnik L'vov Univ. 161 (1957)
95. THOMAS C. L.
Ind. Eng. Chem. 41 2564 (1949)
96. GRENALL A.
Ind. Eng. Chem. 41 1985 (1949)
97. WEBB A. N.
Ind. Eng. Chem. 49 261 (1957)
98. STRIGHT D., DANFORTH J. D.
J. Phys. Chem. 57 448 (1953)
99. WALLING C.
J. am. Chem. Soc. 72 1164-1168 (1950)
100. TAMELE M. W.
Disc. Faraday Soc. 8 270 (1950)
101. HANSFORD R. C.
"Advances in catalysis" IV p;I. (1952)
102. HOLM V. C. F., BAILEY G. C., CLARK A.
J. Phys. Chem. 63 129-133 (1959)
103. TRAMBOUZE Y., de MOURGUES L. PERRIN M.
C. R. 234 1770 (1952)
104. TRAMBOUZE Y. PERRIN M., de MOURGUES L.
"Advances in catalysis IX p;544 (1957)
105. TRAMBOUZE Y.
C. R. 233 648 (1951)
106. TRAMBOUZE Y., PERRIN M.
C. R. 236 1261 (1953)
107. BERTOLACINI R. J.
Anal. Chem. USA 35 n°4 599 (1963)
108. BENESI H. A.
J. Phys. Chem. 61 970 (1957)
109. CLARK A. HOLM V. C. F.
Am; Chem. Soc. Abstr. Papers 142 4S (1962)
110. KUVAKOVA Y.
J. Phys. Chem. 67 n°4 769-771 (1963)

111. BARTH R.T., BALLOU E.V.
Anal. Chem. USA 33 n°8 1080-4 (1961)
112. PARRY E.P.
J. of catalysis 2 371-379 (1963)
113. BARANEK L., KRAUS M. KOCHLOEFL K., BAZANT V.
Actes du 2° Congrès Intern. de catalyse 1
749 (1961)
114. KUCZINSKI W.
Roczniki chem. 37 n°4 505-6 (1963)
KUCZINSKI W., PRZYCHODZKA T., SZARATA Z.
Roczniki chem. 37 n°7/8 843-848 (1963)
115. AKTANOVA S., KISELEV A.V. EL'TEKOV Yu A.
Izv. Akad. Nauk SSSR Otdel Khim. Nauk n°11
1936-44 (1962)
116. HIROTA K., FUEKI K. SAKAI T.
Bull. Chem. Soc. Japan 35 n°9 1545-1548-1962-
117. BORISOVA M.S., DZIS'KO V.A., IGNAT'EVA, TIMOFEEVA L.N.
Kin. i Kataliz 4 n°3 461-466 (1963)
118. de ROSSET A.J., FINSTROM C.G., ADAMS C.J.
J. of Catalysis I n°3 225-243 (1962)
119. PICHAT P.
Thèse - LYON- 1966.
120. WURTZ A.
Ann. Chim. et Phys. 69 330 (1863)
121. FURUKAWA J., SAEGUSA T.
Polymer Reviews 3-H.F. MARK ET E.H. IMMERGUT
ED. -1963-
122. EASTHAM A.M.
"The Chemistry of Cationic Polymérisation"
chapter °10 p.403- P.H. PLESH ed. Permagon
Press. (1963)
123. KRYLOV O.V. SINIAK Yu. E.
Neftekhimiya 2 n°5 688-96 (1962)
" Vysokomol. Soedineniya 3 898 (1961)
KRYLOV. O.V. KUSHNEREV M.Y., FOKINA E.A.
Neftekhim ya 2 n°5 697-704 (1962)
124. DELFS.
Microfilm 156/48 -Leverkusen (1941)

125. FURUKAWA J., SAEGUSA T., TSURUTA T., KAKOGAWA G.
Makromol. chem. 36 25-39 (1959)
126. KAMBARA S., HATANO M., SAKAGUCHI
Kogyo Kagaku Zasshi 66 n°8 1126-31 (1963)
KAMBARA K. S.
Makromol. Chem. 63 89-99 (1963)
127. KAZANSKY K. S., EVREINOV V. V., ENTELIS S. G.
Izv. Akad. Nauk SSSR- ser? Khim. n°2 274-80/1964
KAZANSKY K. S., KOROVINA G. V., VAINSHTOK B. F., ENTELIS
S. C.
Izv. Akad. Nauk. SSSR-Ser. Khim. n°4 759-60/1964
128. MARKOVA Z. A.
Kin. i Kataliz 3 366-9 (1962)
129. BONNER L. G.
J. Chem. Phys. 5 n°9 704-6 (1937)
130. LINNETT J. W.
J. Chem. Phys. 6 692 (1938)
131. DAVISON W. H. T.
132. BAVAREZ M., BASTICK J.
Bull. Soc. Chim. Fr. 3226 (1964)
133. YAMAGUCHI H., YAMAGUCHI G.
Bull. Chem. Soc. Japan 37 1229-1231 (1964)
134. FLOCKHART B. D., NACCACHE C., SCOTT J. A. N., PINK R. C.
Chem. Comm. 238 (1965)
135. NACCACHE C., KODRATOFF Y., PINK R. C., IMELIK B.
J. Chim. Phys. n°2 341-344 (1966)
136. STOBER W.
Kolloid Z. 149 39 (1956)
137. ROEV L. M., TERENCEV A. N.
Dokl. Akad. Nauk SSSR 124 373 (1959)
138. FALK M., WHALLEY E.
J. Chem. Phys. 34 n°5 1554-68 (1961)
139. BAVAREZ M., BASTICK J.
C. R. Fr. 258 3683 (1964)
" Bull. Soc. Chim. Fr. 3662-3667 (1965)

140. MATHIEU M. V.

Communication personnelle.

141. TURNER L.

Congrès de Catalyse. Amsterdam-Tome I P.439.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

DEGRADATION BACTERIENNE DES HYDROCARBURES

Vu :

Les Membres du Jury,

M. PRETTRE

Vu et approuvé

S. TEICHNER

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. MAGAT

B. IMELIK

M. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 14 juin 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

